This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD STOR
C453 .C67 1907
Vorträge für Aerzte über physikalisch
24503386858

RTRÄGE FÜR ÄRZTE
ÜBER
PHYSIKALISCHE CHEMIE
ZWEITE AUFLAGE

VON
ERNST COHEN

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG

ANTHROPOGENIE

ODER

ENTWICKELUNGSGESCHICHTE DES MENSCHEN

KEIMES- UND STAMMESGESCHICHTE

GEMEINVERSTÄNDLICHE WISSENSCHAFTLICHE VORTRÄGE

VON

ERNST HAECKEL
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT JENA

Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage

Mit 30 Tafeln, 512 Textfiguren und 60 genetischen Tabellen

2 Bände. Gr. 8. Geheftet M. 25.—; in Leinen gebunden M. 28.—.

Herr Prof. Dr. **L. Plate** schreibt im „Archiv für Rassen- und Gesellschafts-Biologie" I. 1904. Heft 1:

„Haeckels Anthropogenie bedarf keiner weiteren Empfehlung. Seit seinem ersten Erscheinen im Jahre 1877 hat sich das Werk alle Kreise der naturwissenschaftlich Interessierten erobert und hat Tausende davon überzeugt, dass eine ‚allgemeine Bildung' heutzutage nicht mehr möglich ist ohne ein gewisses Maß von biologischen und anthropologischen Kenntnissen. Wie entsteht ein menschliches Wesen, welche Vorgänge spielen sich bei der Befruchtung ab, wie entwickeln sich die Organe des Kindes, während es im Schosse der Mutter ruht, wie verhält sich diese Entwicklung zu der der übrigen Lebewesen und speziell zu der der Säugetiere? Solche Fragen hat jeder denkende Mensch einmal an sich gerichtet, denn näher als alle Geschichte über den Werdegang der Völker liegt uns schliesslich die Geschichte unseres eigenen Ichs. Das Haeckelsche Werk gibt auf solche Fragen eine ausführliche Antwort, die ebenso sehr durch die Klarheit der Schilderung, wie durch die Fülle der philosophischen Perspektiven fesselt. Kein Prozess in der Embryonalentwicklung der Menschen wird bloss als solcher betrachtet, sondern überall wird zum Vergleich auf verwandte Erscheinungen innerhalb der Tierwelt hingewiesen und gezeigt, dass gleiche oder sehr ähnliche Zustände, wie sie bei niederen Wirbeltieren dauernd angetroffen werden, in der Ontogenie der Säuger und des Menschen vorübergehend durchlaufen werden. Wie ein roter Faden zieht durch die ganze Darstellung dieser Gesichtspunkt des ‚biogenetischen Gesetzes', dass die Stammesgeschichte sich in dem Verlauf der Keimgeschichte deutlich widerspiegelt und dass, wo ‚cenogenetische' Abweichungen dieses Bild trüben, sie als Anpassungen an sekundäre Verhältnisse aufzufassen sind. Es gewährt auch dem Fachmanne ein grosses Vergnügen, zu sehen, wie Haeckel jede Tatsache der Ontogenie uns durch eine phylogenetische oder physiologische Betrachtungsweise verständlich zu machen weiss im wohltuenden Gegensatz zu so manchen Lehrbüchern der Entwicklungsgeschichte, welche die einzelnen Stadien trocken aneinanderreihen und glauben, schon etwas geleis[illegible]mal einen mechanischen Gesichtspunkt, eine Faltung, ei[illegible] dergleichen als kausales Moment betonen."

BIOGRAPHIEN HERVORRAGENDER MEDIZINER

CARL GEGENBAUR

ERLEBTES UND ERSTREBTES

MIT EINEM BILDNIS DES VERFASSERS

8. Geh. M. 2.—, in Leinen geb. M. 3.—.

K. E. HASSE

ERINNERUNGEN AUS MEINEM LEBEN

ZWEITE AUFLAGE

MIT 2 BILDNISSEN DES VERFASSERS IN HELIOGRAVÜRE

Gr. 8. Geh. M. 6.—, in Leinen geb. M. 7.50, in Halbfranz geb. M. 9.—.

A. KOELLIKER

ERINNERUNGEN AUS MEINEM LEBEN

MIT 7 VOLLBILDERN, 10 TEXTFIGUREN UND EINEM PORTRÄT DES VERFASSERS IN HELIOGRAVÜRE

Gr. 8. Geh. M. 9.—, in Leinen geb. M. 10.60.

RUDOLF VIRCHOW

BRIEFE AN SEINE ELTERN 1839 BIS 1864

Herausgegeben von

MARIE RABL

geb. VIRCHOW

MIT EINER HELIOGRAPHÜRE, DREI VOLLBILDERN UND EINEM BRIEF IN AUTOGRAPHIE

ZWEITE AUFLAGE

8. Geh. M. 5.—; in Leinen gebunden M. 6.—

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG

VORTRÄGE FÜR ÄRZTE

ÜBER

PHYSIKALISCHE CHEMIE

VON

DR. ERNST COHEN

ZWEITE, VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE

MIT 53 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1907

Alle Rechte, besonders das der Übersetzung, sind vorbehalten.

LANE MEDICAL LIBRARY

GIFT
Dr. Otto Barkan

AMERICAN BANK NOTE CO. LITHO

C61
1907

Meinem Freunde

Herrn Prof. Dr. Hector Treub

in Dankbarkeit gewidmet

80777

Vorwort zur ersten Auflage.

Als seitens einer Anzahl von Ärzten die Aufforderung an mich erging, in einer Reihe von Vorträgen eine Übersicht über denjenigen Teil der physikalischen oder allgemeinen Chemie zu geben, welcher für den Mediziner am wichtigsten ist, habe ich derselben gern Folge geleistet.

Die Tatsache, dass in der heutigen medizinischen Literatur eine grosse Anzahl von Untersuchungen beschrieben wird, welche auf den neueren physikalisch-chemischen Auffassungen fussen, erfordert von dem Arzte, dass er sich die Kenntnis dieser Theorien und Methoden zu eigen macht, wenn diese Forschungen nebst ihren für die Praxis häufig wichtigen Ergebnissen ihm nicht wie ein Buch mit sieben Siegeln verschlossen bleiben sollen.

Ein Lehrbuch über physikalische Chemie bilden diese Vorträge keineswegs. Ich war bestrebt, in denselben den engen Zusammenhang zwischen diesem jungen Zweige der Chemie und den biologischen Wissenschaften klarzulegen, während gleichfalls, dem Wunsche meiner Zuhörer entsprechend, die wichtigsten Methoden eingehend erörtert wurden.

Vielleicht aber kann das Buch eine Einleitung bilden für das Studium der vortrefflichen Lehrbücher, welche bereits auf rein physikalisch-chemischem Gebiete vorliegen.

Sollte die Lektüre der nachstehenden Seiten zu diesem Studium und dessen Anwendung auf die medizinischen Wissenschaften anregen, so wäre der Zweck, welchen ich bei diesen Vorträgen im Auge gehabt habe, nicht verfehlt.

Schliesslich möchte ich meinem Freunde, Herrn Prof. Dr. Georg Bredig, welcher mich beim Lesen der Korrekturen aufs Liebenswürdigste unterstützte, sowie auch Herrn Dr. J. M. Baart de la Faille, welcher mir manche nützliche Bemerkung gemacht hat, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Amsterdam, im August 1901.

Ernst Cohen.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die freundliche Aufnahme, die der ersten Auflage dieses Buches sowohl in biologischen, als auch in chemischen Kreisen zuteil geworden ist (ausser der holländischen und der deutschen ist auch eine amerikanische Ausgabe erschienen), hätte mich vielleicht bestimmen können, in der vorliegenden Auflage nur die nötigsten Änderungen anzubringen.

Ich habe statt dessen geglaubt, eine weitere Vereinfachung der Darstellung an manchen Stellen vorziehen zu sollen, um dadurch dem Leser die Bewältigung des behandelten Stoffes tunlichst zu erleichtern.

Dass mehrere Vorträge, dem schnellen Vorwärtsschreiten unserer Wissenschaft entsprechend, einer Neubearbeitung bedurften, leuchtet dem Sachkundigen ohne weiteres ein.

Bei der Drucklegung des Werkes erfreute ich mich der tatkräftigen Unterstützung des Herrn Dr. Felix Fraenckel in Heidelberg sowie derjenigen meines Freundes Prof. van Romburgh hierselbst, denen ich dafür auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen möchte.

Utrecht, im Juni 1907.

Ernst Cohen.

Inhaltsverzeichnis.

Erster Vortrag. Seite

Die Reaktionsgeschwindigkeit 1
A. Monomolekulare Reaktion 2
B. Bimolekulare Reaktion 5
Die Erzeugung konstanter Temperaturen 7
Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats durch Natron . 10

Zweiter Vortrag.

Die Inversion des Rohrzuckers und die Katalyse im allgemeinen . 14
Störungen bei chemischen Reaktionen 22

Dritter Vortrag.

Fermentwirkungen 25

Vierter Vortrag.

Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit 37

Fünfter Vortrag.

Das Gleichgewicht 54

Sechster Vortrag.

Das Gleichgewicht (Fortsetzung) 67
Die Löslichkeit 67
Lösungen von festen Stoffen in Flüssigkeiten 67
Die Umwandlungstemperatur 80
Lösungen fester Stoffe in festen Stoffen 86

Siebenter Vortrag.

Das Gleichgewicht (Fortsetzung) 87
Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten 87
Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht 94

Achter Vortrag.

Innere Reibung und Oberflächenspannung 97

Neunter Vortrag.

Der osmotische Druck 107
a. Bestimmung des osmotischen Druckes durch Plasmolyse 114
b. Bestimmung des osmotischen Druckes nach der Methode der roten Blutkörperchen 116
c. Bestimmung des osmotischen Druckes mittels des Hämatokriten 119
d. Bestimmung des osmotischen Druckes nach andern physiologischen Methoden 122
Die Diffusion 123

Zehnter Vortrag.

Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Stoffe 133
a. Die Gefrierpunktserniedrigung 133
b. Die Siedepunktserhöhung 140

Elfter Vortrag. Seite

Die elektrolytische Dissoziation 147
Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (Methode von Kohlrausch) . . 151

Zwölfter Vortrag.

Die elektrolytische Dissoziation (Fortsetzung) 165
Die elektrolytische Dissoziation des Wassers und die Hydrolyse 174

Dreizehnter Vortrag.

Anwendungen 181
A. Auf hygienischem Gebiete 181
Die Lehre der Desinfektion im Lichte der Theorie der elektrolytischen Dissoziation 182
B. Auf pharmakologischem Gebiete 188
Giftwirkungen 199

Vierzehnter Vortrag.

Anwendungen (Fortsetzung) 205
C. Auf physiologischem Gebiete 205
Der Geschmack verdünnter Lösungen 208
Der osmotische Druck tierischer Flüssigkeiten 210
Die Permeabilität der Blutkörperchen 216
Untersuchungen über den osmotischen Druck zwischen Mutter und Kind . 219

Fünfzehnter Vortrag.

Anwendungen (Fortsetzung) 221
Die osmotische Analyse 221

Sechzehnter Vortrag.

Elektromotorische Wirkungen 226
Die Messung elektromotorischer Kräfte 230
Die Normalelemente 230
Die Akkumulatoren 233
Das Galvanometer 236
Reinigen des Quecksilbers 236
Die Ausführung der Messungen 237

Siebzehnter Vortrag.

Elektromotorische Wirkungen (Fortsetzung) 243
Die Theorie der galvanischen Elemente 243
Anwendungen 249

Namen-Register 255
Sach-Register 260

Berichtigungen.

Seite 51, Note 3 steht: Thompson, lies: Tompson.
Seite 51, Note 4 steht: Fued, lies: Fuld.
Seite 172, Zeile 1 v. u. steht: Wys, lies: Wijs.
Seite 176, Zeile 13 v. o. steht: Eeau, lies: Eau.
Seite 200, Zeile 10 v. o. steht: Elektrotyte, lies: Elektrolyte.
Seite 204, Note 1 steht: Barrat, lies: Barratt.
Seite 241, Note 2 steht: Willsmore, lies: Wilsmore.
Seite 246, Zeile 7 v. u. steht: 0,000985, lies: 0,0001985.

Erster Vortrag.

Meine Herren!

Ich betrachte es als ein sehr erfreuliches Zeichen der Zeit, dass sich bei Ihnen, Medizinern sehr verschiedener Richtung, das Bedürfnis herausgestellt hat, die Errungenschaften der allgemeinen oder physikalischen Chemie in den letzten Dezennien näher kennen zu lernen.

Dass die Anschauungen und Methoden, zu denen dieser Wissenszweig führt, auch für den Arzt von hervorragender Bedeutung sein können, davon zeugt wohl am schlagendsten die Tatsache, dass dieselben auf physiologischem, pharmakodynamischem und biologischem Gebiete täglich mehr und mehr Verwendung finden.

Mögen unsere Vorträge dazu beitragen, Sie von dem grossen Nutzen zu überzeugen, den das Studium dieser schönen Wissenschaft für den Arzt hat.

Was nun den Stoff betrifft, der hier zur Besprechung gelangen soll, so glaube ich, dass, mit Rücksicht auf die beschränkte Zahl der Vorträge, die Systematik in den Hintergrund treten darf. Die zu erörternden Kapitel werden sich soviel wie möglich denjenigen Problemen anschliessen, die für den Mediziner, der sich der Experimentalforschung widmet, das meiste Interesse bieten, während auch auf die bisher in dieser Richtung erzielten Ergebnisse die Aufmerksamkeit zu lenken ist.

Zunächst betrachten wir

Die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zum Ausgangspunkt wählen wir das Gesetz der chemischen Massenwirkung (Guldberg und Waage 1867), das aussagt, dass bei chemischen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit der aktiven Masse der reagierenden Stoffe proportional ist[1]). Die Bedeutung dieses überaus wichtigen Gesetzes wollen wir an einem einfachen Beispiele erläutern. Wird Jodwasserstoffgas in einem allseitig geschlossenen Gefässe der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, so zerfällt es in seine Bestandteile; dieser Vorgang lässt sich durch die Gleichung $HJ = H + J$ zum Ausdruck bringen[2]).

[1]) Guldberg und Waage, Untersuchungen über die chemischen Affinitäten in Ostwalds „Klassiker der exakten Wissenschaften", Nr. 104, herausgegeben von R. Abegg, Leipzig. Vgl. auch Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 2 (1905).

[2]) Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 23 (1897).

Unter der Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umsetzung versteht man nun die in der Zeiteinheit (Minute) stattfindende Änderung der aktiven Masse des Jodwasserstoffgases; die aktive Masse oder Konzentration desselben definieren wir als die Anzahl Grammolekeln (kurz: Mole), die in der Volumeneinheit (Liter) des Reaktionsgemisches vorhanden sind.

Ist z. B. $^1/_{100}$ Mol HJ pro Liter vorhanden (also $^1/_{100} \times 128$ Gramm HJ), so nennt man die Konzentration des Jodwasserstoffgases ein Hundertstel, ist $^1/_{1000}$ Mol pro Liter vorhanden, so nennt man sie ein Tausendstel usw.

Denkt man sich nun zwei völlig gleiche, mit Jodwasserstoffgas gefüllte und allseitig geschlossene Gefässe, von denen das erste pro Liter 2 Tausendstel Mole des Gases enthalte, das zweite 6 Tausendstel Mole, so besagt das Guldberg-Waagesche Gesetz, dass die Menge Jodwasserstoff, die sich pro Minute im zweiten Gefässe unter der Einwirkung des Lichtes zersetzt, das Dreifache betragen wird von der im ersten Gefässe in derselben Zeit umgewandelten Menge.

Da (nach demselben Satze) die Reaktionsgeschwindigkeit zu jeder Zeit der Konzentration des noch unzersetzten Stoffes proportional ist, und da diese Konzentration sich infolge der Zersetzung fortgesetzt ändert (abnimmt), ergibt sich, dass die Geschwindigkeit der Reaktion bei fortschreitender Umsetzung allmählich abnehmen wird, um schliesslich gleich Null zu werden. Dann hat sich der ursprünglich vorhanden gewesene Stoff (hier das Jodwasserstoffgas) vollständig umgesetzt.

Eine Umsetzung, wie die hier beschriebene, nennt man eine

A. Monomolekulare Reaktion.

Unter diesem Namen fasst man alle diejenigen Reaktionen zusammen, bei denen eine Umwandlung in nur einer Molekel stattfindet.

Handelt es sich um die experimentelle Messung des zeitlichen Verlaufs einer Reaktion, d. h. wünscht man zu erfahren, wieviel Mole des ursprünglich vorhandenen Stoffes sich in der Zeiteinheit umsetzen, so stösst man auf die Schwierigkeit, eine Zahl bestimmen zu müssen, die, wie wir gesehen haben, eine mit der Zeit veränderliche ist, denn infolge der Umsetzung nimmt ja die aktive Masse (Konzentration) des sich umwandelnden Stoffes fortwährend ab. Wenn es möglich wäre, mittels irgend einer Vorrichtung während des Reaktionsverlaufes eine kontinuierliche Nachlieferung des durch die Reaktion umgesetzten Stoffes zu erzielen, so würde seine aktive Masse konstant bleiben und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies lässt sich aber in praxi nicht ausführen. Je kürzere Zeit wir aber den Versuch dauern lassen, um so geringer wird die Änderung der aktiven Masse sein und damit auch die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Könnte man eine Reaktion während einer nur sehr (unendlich) kurzen Zeit verlaufen lassen, so wäre die gesuchte Reaktionsgeschwindigkeit daraus leicht zu ermitteln: Man brauchte dann nur die in diesem Falle sehr (unendlich) kleine Konzentrationsänderung durch die dafür nötig gewesene sehr (unendlich) kleine Zeit zu dividieren.

Es sei C die Konzentration des Jodwasserstoffgases, die nach obigem in Molen pro Liter ausgedrückt sei (d. h. also, pro Liter werden $C \times 128$ g Jodwasserstoff als vorhanden gedacht); t sei der Zeitpunkt, zu dem diese Konzentration herrscht. Ferner wollen wir die sehr (unendlich) kleine Änderung, die die Konzentration in einer sehr (unendlich) kleinen Zeit dt erleidet, mit dC bezeichnen: dann wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Bruch:

$$\frac{dC}{dt}\left(= \frac{\text{umgewandelte Menge}}{\text{dafür nötige Zeit}}\right)$$

ausgedrückt.

Das Guldberg-Waagesche Gesetz, das besagt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des sich umwandelnden Stoffes proportional ist, lässt sich dann in folgende Form bringen:

$$-\frac{dC}{dt} = kC. \qquad (1)$$

Wir müssen hier das negative Vorzeichen schreiben, weil die Konzentration (C) des in Zersetzung begriffenen Stoffes mit zunehmender Zeit (t) abnimmt.

k ist ein Proportionalitätsfaktor, eine Konstante also, die zum Ausdruck bringt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit ein gewisses Vielfache (das k-fache) der Konzentration ist. Die chemisch-physikalische Bedeutung dieses Faktors leuchtet sofort ein, wenn wir annehmen, dass der sich umwandelnde Stoff die Einheit der Konzentration besitzt, im Falle des HJ also, dass pro Liter ein Mol dieses Gases vorhanden ist. Dann wird $C = 1$ und:

$$-\frac{dC}{dt} = k. \qquad (2)$$

In diesem Falle, also wenn man die Konzentration des sich umwandelnden Stoffes willkürlich gleich 1 Mol pro Liter macht und auf diesem Werte konstant erhält — etwa durch kontinuierlichen Ersatz des durch die Reaktion umgesetzten Stoffes —, wird der Proportionalitätsfaktor k, den man auch die Geschwindigkeitskonstante oder die Reaktionskonstante nennt, gleich der Reaktionsgeschwindigkeit, die im allgemeinen variabel, in diesem Falle jedoch gleichfalls konstant ist.

Unsere Gleichung (1) zeigt uns, wie eine sehr kleine (unendlich kleine) Konzentrationsänderung (dC) innerhalb einer sehr kurzen (unend-

lich kurzen) Zeit (dt) mit der Konzentration (C) des in Zersetzung begriffenen Stoffes zusammenhängt.

Es ist nun aber nicht möglich, einen Versuch auszuführen, der nur unendlich kurze Zeit dauert. Jeder Versuch erfordert eine endliche Zeit, und ohne weiteres wäre also die obige Gleichung in der Praxis nicht brauchbar. Nun lehrt aber die Integralrechnung, in welcher Weise man die unendlich geringen Konzentrationsänderungen (dC) in unendlich kleinen Zeiten (dt) summieren und daraus auf die (endliche) Konzentrationsänderung in einer bestimmten, endlichen Zeit schliessen kann.

Die Gleichung wird durch „Integration" für die Daten des Versuchs brauchbar gemacht.

Diese „Integration", eine Rechenoperation also, führt zu dem Ergebnis, dass stets zwischen der Konzentration C und der Zeit t, zu der das System diese Konzentration besitzt, folgende Beziehung besteht:

$$-1.C = kt + \text{Konstanz}. \qquad (3)$$

Hierin bedeutet 1.C den natürlichen Logarithmus der Konzentration. Ist die Konzentration des sich zersetzenden Stoffes zur Zeit t_1 gleich C_1, zu dem Zeitpunkte t_2 gleich C_2, so ist nach Gleichung (3) zu setzen:

$$\begin{aligned} -1.C_1 &= kt_1 + \text{Konstanz} \\ -1.C_2 &= kt_2 + \text{Konstanz} \\ \hline -1.C_2 + 1.C_1 &= k(t_2 - t_1) \\ 1.\frac{C_1}{C_2} &= k(t_2 - t_1) \\ k &= \frac{1}{t_2 - t_1} 1.\frac{C_1}{C_2}. \end{aligned} \qquad (4)$$

In dieser Gleichung stehen ausschliesslich Werte, die durch den Versuch bekannt sind; wir können somit k berechnen.

So wurde z. B. für k bei der Zersetzung des Jodwasserstoffgases durch das Licht gefunden: $k = 0{\cdot}033$.

Welche Bedeutung hat nun diese Zahl, chemisch betrachtet?

Sie sagt aus, dass bei den herrschenden Versuchsbedingungen pro Minute 0·033 Mole Jodwasserstoffgas zersetzt werden würden, falls man die Konzentration desselben während der Reaktion konstant auf 1 Mol pro Liter erhielte.

Der langsame Verlauf der Zersetzung des Jodwasserstoffs weist darauf hin, dass nicht sämtliche Molekeln eines Gases sich in demselben Zustand befinden: wäre dieses der Fall, so würde die Zersetzung von allen Molekeln gleichzeitig oder gar nicht stattfinden.

In der Literatur findet man die Gleichung (4) öfters in etwas anderer Form. Ist die Konzentration des Stoffes, der die Zersetzung erleidet, zu Anfang des Versuches ($t = 0$) gleich A, und ist die zur Zeit t_1 umgewandelte Menge x_1, so ist zu dieser Zeit die Konzentration der noch unzersetzt vorhandenen Menge: $A - x_1$; dieser Wert ist

also gleich C_1 in der Gleichung (4). Ist die zersetzte Menge zur Zeit t_2 gleich x_2, so ist $A - x_2$ gleich C_2 zu setzen. Unsere Gleichung (4) nimmt dann folgende Form an:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} l \cdot \frac{A - x_1}{A - x_2}.$$

B. Bimolekulare Reaktion.

Findet ein chemischer Prozess statt, in dem zwei Molekeln miteinander reagieren, so nennt man diesen Vorgang eine bimolekulare Reaktion.

Als Beispiel wählen wir eine Reaktion, die in der physikalischen Chemie beim Studium vieler wichtiger Probleme bereits treffliche Dienste geleistet hat. Wir meinen die Verseifung von Estern mittels Basen; gilt es die Verseifung von Äthylacetat durch Natron, so können wir diesen Vorgang durch folgende Gleichung darstellen:

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH.$$

Werden verdünnte wässerige Lösungen von Äthylacetat und Natron zusammengegossen, so werden die beiden gelösten Stoffe nur dort in Wechselwirkung treten können, wo ihre Molekeln zusammentreffen. Die Zahl derartiger Zusammenstösse wird offenbar der Anzahl Molekeln Äthylacetat, die in der Volumeneinheit der Lösung vorhanden sind, proportional sein, während sich das Gleiche von den Natronmolekeln aussagen lässt.

Ist nun die Konzentration des Äthylacetats C_1, d. h. sind pro Liter der Lösung C_1 Mole $CH_3COOC_2H_5$ vorhanden, und ist die Konzentration des Natrons C_2, d. h. sind pro Liter der Lösung C_2 Mole NaOH zugegen, so ist:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_1 C_2 \quad \text{und:} \quad -\frac{dC_2}{dt} = k_2 C_1 C_2.$$

Diese beiden Gleichungen, die den Verlauf der bimolekularen Reaktion bestimmen, lassen sich zu einer einzigen zusammenziehen, wenn wir uns denken, dass das Äthylacetat und das Natron in der Lösung in äquivalenten Mengen zugegen sind, also in Mengen, die sich in jedem Augenblick während der Reaktion gegenseitig vollständig binden.

Ist die Konzentration in bezug auf das Äthylacetat gleich C, so ist unter der gemachten Annahme der Äquivalenz der vorhandenen Mengen diejenige des Natrons gleichfalls C, und die Gleichung, die den Reaktionsverlauf bestimmt, ist dann:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \times C = kC^2.$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt:

$$\frac{1}{C} = kt + \text{Konstanz.} \qquad (1)$$

Wie können wir nun k in diesem Falle experimentell bestimmen?

Zu diesem Zwecke bestimmen wir C_1 des Natrons (bzw. des Äthylacetats) zur Zeit t_1, sodann die Konzentration C_2 des Natrons (bzw. des Äthylacetats) zur Zeit t_2. Die Gleichung (1) liefert uns dann folgende Beziehungen:

$$\frac{1}{C_1} = kt_1 + \text{Konstanz}$$

$$\frac{1}{C_2} = kt_2 + \text{Konstanz}$$

$$\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1} = k(t_2 - t_1).$$

Eine kleine Umrechnung ergibt:

$$\frac{C_1 - C_2}{C_1 C_2} = k(t_2 - t_1)$$

oder:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{C_1 - C_2}{C_1 C_2}.$$

Da nun t_1, t_2, C_1, C_2 durch den Versuch ermittelbar sind, können wir k berechnen.

Ersetzen wir in dieser Gleichung (wie auf Seite 4) C_1 durch $A - x_1$, C_2 durch $A - x_2$, so nimmt sie folgende, in der Literatur häufig vorkommende Form an:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1}\left(\frac{1}{A - x_2} - \frac{1}{A - x_1}\right).$$

Ehe wir für einen bestimmten Fall die experimentelle Ausführung dergleichen Messungen näher beschreiben, bemerken wir, dass bei unseren sämtlichen Erörterungen über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen stillschweigend vorausgesetzt wurde, dass dieselben bei konstanter Temperatur verliefen. Wie wir später sehen werden, übt die Temperatur auf die Geschwindigkeit aller Reaktionen einen sehr grossen Einfluss aus; dieselbe nimmt bei einer Temperaturerhöhung von 10° um etwa 200 bis 300% zu. Es muss also stets dafür gesorgt werden, dass die Wärme, die während des Reaktionsvorganges von der Umwandlung selbst erzeugt wird, so gering wie möglich sei, damit ihr beschleunigender Einfluss nicht zur Geltung kommen kann.

Ausserdem aber sind die nötigen Massregeln zu treffen, damit die Umgebung, in der die Reaktion stattfindet, während derselben keine Temperaturänderung erleidet.

Hierzu benutzt man sogenannte Thermostaten, das sind Vorrichtungen, die uns in den Stand setzen, während beliebiger Zeit Temperaturen konstant zu erhalten. Da nun derartige Vorrichtungen auch bei vielen anderen Untersuchungen auf physiko-chemischem Gebiete zur Anwendung kommen, und da dieselben sich in den letzten Jahren sehr vervollkommnet haben, so möchte ich an dieser Stelle ein Kapitel über diese Apparate einschalten[1]).

[1]) Vgl. auch C. Geer, Journ. of physical Chemistry 6, 85 (1902); Osborn, ibid. 9, 297 (1905); Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie 53, 609 (1905).

Die Erzeugung konstanter Temperaturen.

Zur Erzeugung konstanter Temperaturen zwischen 0 und 200° führt der Gebrauch von Flüssigkeitsbädern am bequemsten zum Ziel. Es wird hier die Anforderung gestellt, dass während beliebig langer Zeit die Temperatur zwischen möglichst engen Grenzen schwankt. Zwischen 0 und 50° betragen diese Schwankungen bei den näher zu beschreibenden Apparaten $^3/_{100}{}^0$, zwischen 50 und 100° etwa $^1/_{10}{}^0$, zwischen 100 und 200° etwa $^2/_{10}{}^0$.

In Fig. 1 (S. 8) ist AA ein kupferner Zylinder (Höhe 23 cm, Durchmesser 29 cm), an den sich die als Stativ dienende Stange a_1 mittels der Schrauben ee anschrauben lässt. Der auf dieser Stange verschiebbare Arm P trägt am Ende eine Klemme. In diese kann der Kupferzylinder f, der die Achse aa durchlässt, eingezwängt werden. Diese Achse hat einen Durchmesser von 5 mm und trägt die verschiebbare Messingscheibe b, die mittels einer Schnur ohne Ende ddd von einem Heissluftmotor (bzw. Elektromotor) K in schnelle Umdrehung versetzt werden kann, sowie ein kleines Flügelrad W, das gleichfalls verschiebbar ist. R und R sind Glasfenster, die es ermöglichen, in den Behälter AA hinein- (bzw. hindurch-)zusehen.

Zur Regulierung der Temperatur kann man den Ostwaldschen Toluolregulator (Fig. 2) oder den elektrischen Regulator (Fig. 3 und 4) benutzen. Mit beiden lässt sich eine Konstanz bis auf etwa 0·03° erreichen.

Der Toluolregulator enthält bei T Toluol, das zweckmässig einige Male über Quecksilber destilliert worden ist, von K bis K_1 Quecksilber. Die Schaltung der Gaszuleitungs- (bzw. Ableitungs-)schläuche ergibt sich aus der Zeichnung. GKK_1T wird in den Thermostaten AA (Fig. 1) so tief eingetaucht, dass die Flüssigkeit in AA etwas höher wie K_1 steht, mit anderen Worten, dass das Quecksilber im Regulator sich unterhalb des Flüssigkeitsspiegels des Thermostaten befindet. Das ausgezogene Glasrohr Gd ist bei d gerade abgeschnitten.

Steigt die Temperatur im Thermostaten, und wird infolgedessen d durch das Quecksilber im Rohre KK_1 abgeschlossen, so strömt durch t_1kgt_2hi immerhin noch so viel Gas dem Brenner zu, dass eine kleine Flamme brennen bleibt. Fällt die Temperatur, so wird der Weg t_1bcd wieder frei, und die Flamme vergrössert sich. Da der Ausdehnungskoeffizient des Toluols ein sehr grosser ist, ist dieser Regulator sehr empfindlich. Man wird ihn besonders dann benutzen, wenn es sich darum handelt, während sehr langer Zeit (Tage, Monate, Jahre) eine konstante Temperatur zu erzielen.

Soll während kürzerer Zeiträume bei verschiedenen konstanten Temperaturen gearbeitet werden, so empfiehlt sich der Gebrauch des elektrischen Regulators.

Die Glasbirne RRRR (25 bis 40 ccm Inhalt) [Fig. 3] ist mit Quecksilber gefüllt und wird an einem Kupferdraht in den Thermostaten gehängt;

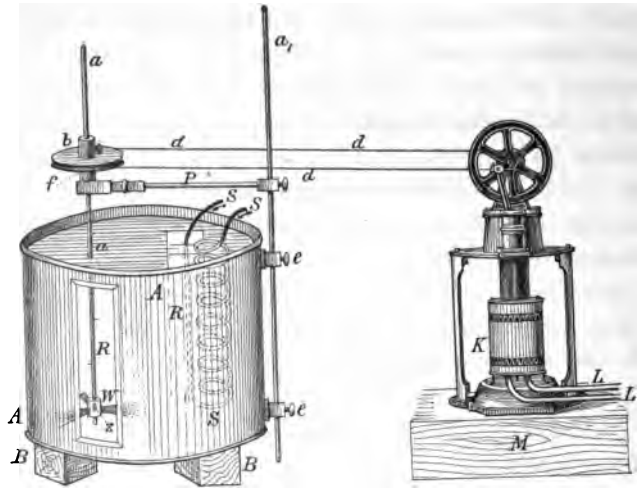


Fig. 1.

Fig. 2.

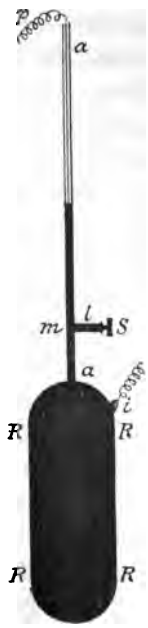


Fig. 3.

das Quecksilber in der Kapillare aa soll sich unterhalb des Flüssigkeitsspiegels des Thermostaten befinden. Der Platindraht i ist in das Glas

eingeschmolzen und endet im Quecksilber. In die Kapillare wird ein Platindraht p so tief eingesteckt, dass er bei der Temperatur, bei der der Regulator benutzt werden soll, das Quecksilber in der Kapillare eben berührt. Mittels der Schraube S lässt sich das Quecksilberniveau auf beliebige Höhe einstellen. Neben dem Thermostaten wird der in Fig. 4 abgebildete Apparat aufgestellt.

Auf ein Brett AB sind die zwei Säulen $K_1 K_2$ geschraubt. Der Hebel H ist um Z drehbar. Das Ende desselben (N) bildet ein Anker, der sich über den Polen zweier Elektromagnete DD befindet. Werden diese magnetisch, so wird N angezogen; infolgedessen drückt die Schraube E

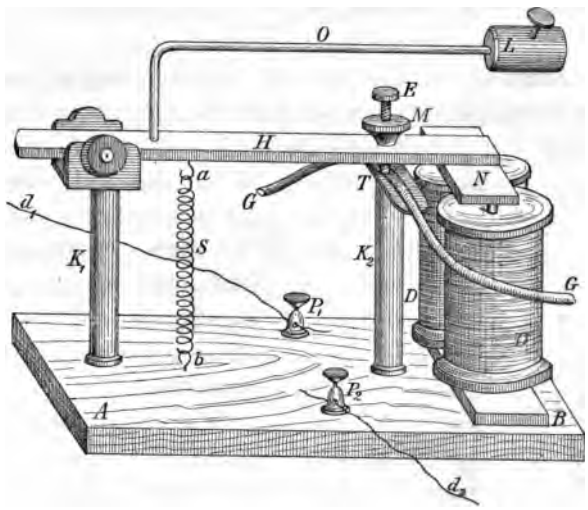


Fig. 4.

(mit Kontraschraube M) auf den Zuleitungsschlauch GG der Gasleitung, der in der Rinne T liegt, und schliesst ihn ab. Durch Einschaltung eines T-Rohres bleibt jetzt ein zweiter Weg für das Gas offen, so dass eine kleine Flamme brennen bleibt.

Mittels der Spiralfeder S und des Laufgewichtes L, das auf der Stange O verschiebbar ist, kann der Druck auf GG erhöht oder erniedrigt werden.

Man verbindet nun i in Fig. 3 mit dem einen Pol einer Akkumulatorenbatterie von zwei Zellen, p mit d_1 in Fig. 4 und d_2 mit dem anderen Pol der Akkumulatoren.

Indem man den Draht p in der Kapillare aa verschiebt oder die Schraube S (Fig. 3) dreht, lässt sich der Regulator auf beliebige Temperaturen einstellen, die durch ihn konstant erhalten werden sollen.

Steht elektrische Energie zur Verfügung, z. B. eine grössere Akkumulatorenbatterie, so lässt sich durch Benutzung des beschriebenen Prinzips

und mit Hilfe einer Glühlampe, die als Erwärmungszentrum dient, ein einfacher Apparat konstruieren, dessen Gebrauch gewisse Vorteile bietet.

Der Zweck des spiralförmigen Kupferrohrs SS in Fig. 1 ist folgender: wenn die Temperatur des Arbeitsraumes hoch ist, wie z. B. im Sommer, so kann es vorkommen, dass die kleine Flamme unter dem Thermostaten, die brennen bleibt, wenn der Regulator den Hauptweg des Gases abgeschlossen hat, dem Bade noch zuviel Wärme zuführt, so dass die Temperatur infolgedessen steigt. Indem man das Rohr SS an die Wasserleitung anschliesst, kann durch die hiermit erreichte Abkühlung dem genannten Übelstande abgeholfen werden.

Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats durch Natron.

Zur Erläuterung des Ganges einer experimentellen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wollen wir jetzt die Ermittlung der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats durch Natron näher beschreiben und setzen den Fall, dass es sich bei 25° um die Reaktion zwischen einer $^1/_{40}$-norm. Äthylacetatlösung und einer solchen von $^1/_{40}$-norm. NaOH handle, also um Lösungen, die pro Liter $^1/_{40}$ Mol der betreffenden Stoffe enthalten.

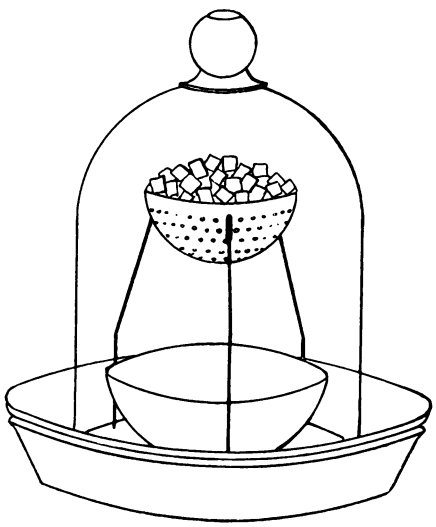


Fig. 5.

Wir haben dann zu verschiedenen Zeiten t_1, t_2, t_3, $t_4 \ldots t_n$, die zu diesen Zeiten gehörigen Konzentrationen $C_1, C_2, C_3, C_4 \ldots . C_n$ des Natrons zu ermitteln, denn wenn wir diese Werte kennen, so sind auf der rechten Seite der Gleichung:

$$k = \frac{t}{t_2 - t_1} \cdot \frac{C_1 - C_2}{C_1 C_2}$$

alle Werte bekannt, somit auch k.

Wir bringen nun in Kölbchen aus Jenaer Glas (100 ccm) mittels einer Pipette 50 ccm einer $^1/_{20}$-norm. Natronlösung, die vollkommen kohlensäurefrei sein muss.

Eine solche Lösung lässt sich sehr bequem darstellen, wenn man Stücke Natrium in einer siebartig durchlöcherten Nickel- oder Silberschale (Glas, sowie die meisten Metalle werden von der entstehenden Lösung angegriffen!) in der in Fig. 5 abgebildeten Weise unter einer Glocke, die in Wasser steht, der Wirkung von Wasserdampf aussetzt. Das gebildete

Natriumhydroxyd bildet mit dem aufgenommenen Wasser eine Lösung, die in die darunter stehende Nickelschale abfliesst. In dieser Weise wird der Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft vorgebeugt. Setzt man den ganzen Apparat im Laboratorium an einen warmen Ort, z. B. auf den Heizkörper einer Dampfheizung, so findet der Übergang in eine wässerige Lösung schneller statt.

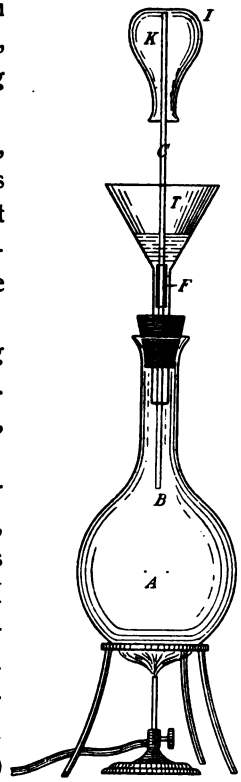


Fig. 6.

Die Glaskölbchen werden vorher ausgedämpft, d. h. das lösliche Alkali des Glases wird mittels eines Dampfstrahles ausgelaugt. Es ist dies nötig, weil sonst die Menge des in der zugesetzten $^1/_{20}$-norm. Natronlösung vorhandenen Natrons in unbekannter Weise erhöht werden würde.

Zum Ausdämpfen bedient man sich zweckmässig der in Fig. 6 gezeichneten Vorrichtung von Abegg.

A ist eine Kochflasche von etwa 500 ccm Inhalt, in der Wasser zum Kochen gebracht wird.

Mittels eines durchbohrten Korkes wird der Trichter T aufgesetzt. Dieser trägt das Glasrohr C, das mittels des Kautschukrohrs F in dem Stiel des Trichters befestigt wird. Der auszudämpfende Kolben K wird in der angegebenen Weise aufgehängt. Das ablaufende, alkalihaltige Wasser sammelt sich in dem Trichter.

Das Kölbchen, mit 50 ccm der $^1/_{20}$-norm. Natronlösung beschickt, wird mit einem paraffinierten Pfropfen verschlossen, in einen mit Blei beschwerten Fuss (Fig. 7) eingesetzt und an einem Haken aus Kupferdraht in den Thermostaten (25 °) gehängt.

Ausserdem hängt man in denselben eine Flasche, die mit einer Bleiplatte beschwert wird; diese Flasche enthält einen grösseren Vorrat einer $^1/_{20}$-normalen Äthylacetatlösung.

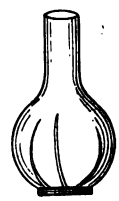


Fig. 7.

Wenn die Lösungen die Temperatur des Thermostaten angenommen haben, wird das Äthylacetat mittels einer 50 ccm fassenden, schnell auslaufenden Pipette der Lösung entnommen und schnell in das Kölbchen gebracht.

Man schüttelt das Gemisch tüchtig durch und stellt eine Anzahl ausgedämpfter Kölbchen bereit, in die mit einer Pipette je 10 ccm $^1/_{20}$-norm. Salpetersäure gegeben werden.

Nach Verlauf einer gewissen Zeit, z. B. nach zwei Minuten, entnimmt man dem Kölbchen, das sich im Thermostaten befindet, mit einer Pipette

10 ccm und lässt diese in das erste mit Salpetersäure beschickte Kölbchen fliessen. Sobald das Reaktionsgemisch in die Salpetersäure fliesst, wird die in dem Gemisch noch ungebunden vorhandene Natronlauge neutralisiert; der Zeitpunkt, in dem die Reaktion gehemmt wird, nennen wir t_1. Man wählt als Schluss der Reaktion die Zeit (t_1), die in der Mitte liegt zwischen den Zeitpunkten, zu denen das Reaktionsgemisch von Äthylacetat und Natron in die Säure zu fliessen anfängt, bzw. der letzte Tropfen desselben dort anlangt.

Die Zeiten werden zweckmässig an einem Chronometer gemessen, das noch $^1/_5$ Sekunden anzeigt. Bestimmt man nun durch Titrieren mit $^1/_{40}$-norm. Natronlauge den Überschuss der vorhandenen Salpetersäure, so ergibt sich daraus die Konzentration (C_1) des zur Zeit t_1 im Reaktionsgemisch vorhandenen Natrons.

Nachdem zwei Minuten verflossen sind, wird der obige Versuch wiederholt; man kennt dann die Konzentration (C_2) des Natrons im Reaktionsgemisch zur Zeit t_2 usw. In dieser Weise wurde bei 25° gefunden:

Verseifung von $^1/_{40}$-norm. Äthylacetat mit $^1/_{40}$-norm. Natron.

t (in Minuten)	C_t (in ccm $^1/_{40}$-norm. NaOH)	k
2	7·29	—
4	5·82	6·93
6	4·90	6·77
8	4·18	6·80
10	3·63	6·91
12	3·23	6·89
	Im Mittel	k = 6·86

Soll nun aus diesen Zahlen, die der Versuch geliefert hat, mittels der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{C_1 - C_2}{C_1 C_2}$$

die Verseifungsgeschwindigkeit k berechnet werden, so ist zunächst zu beachten, dass zur Zeit t_1 (= 2) die Konzentration (C_1) in den 10 ccm des Reaktionsgemisches, die wir titriert haben, den $\frac{7{\cdot}29}{10}$ten Teil der ursprünglichen Konzentration ($^1/_{40}$-norm.) beträgt, also:

$$C_1 = \frac{7{\cdot}29}{10} \cdot \frac{1}{40}.$$

In derselben Weise ist nach t_2 (= 4 Minuten) $C_2 = \frac{5{\cdot}82}{10} \cdot \frac{1}{40}$ usw.

Es berechnen sich somit die Werte von k in der dritten Kolumne nach folgenden Gleichungen:

$$k = \frac{1}{4-2} \; \frac{\frac{7{\cdot}29}{10} \cdot \frac{1}{40} - \frac{5{\cdot}82}{10} \cdot \frac{1}{40}}{\frac{7{\cdot}29}{10} \cdot \frac{1}{40} \cdot \frac{5{\cdot}82}{10} \cdot \frac{1}{40}} = 6{\cdot}93$$

$$k = \frac{1}{6-2} \cdot \frac{\frac{7{\cdot}29}{10} \cdot \frac{1}{40} - \frac{4{\cdot}90}{10} \cdot \frac{1}{40}}{\frac{7{\cdot}29}{10} \cdot \frac{1}{40} \cdot \frac{4{\cdot}90}{10} \cdot \frac{1}{40}} = 6{\cdot}77 \text{ usw.}$$

Wie die Tabelle zeigt, ist das Mittel der in dieser Weise berechneten Werte von k gleich 6·86[1]).

Welches ist nun die Bedeutung dieser Zahl in chemischer Hinsicht? Sie sagt aus, dass, wenn bei 25° $^1/_{40}$-norm. Äthylacetat mittels $^1/_{40}$-norm. NaOH verseift wird, pro Minute 6·86 Mole des Esters verseift werden würden, wenn pro Liter Gemisch 1 Mol Ester und 1 Mol Natron zugegen wären, und wenn man dafür Sorge trüge, dass die Reaktionsprodukte fortwährend entfernt und die umgewandelte Menge des Esters und der Base fortwährend ersetzt würden.

Die Geschwindigkeit, mit der verschiedene Basen, wie NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ verseifend wirken, ist, ceteris paribus, für alle dieselbe. Die Erklärung dieser Tatsache werden wir später bei der Erörterung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation geben.

[1]) Siehe über eine elektrische Methode zur Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit James Walker, Proc. Royal Soc. A. 78, 157 (1906). Vgl. auch Walker und Kay, Journ. Chem. Soc. 71, 489 (1897).

Zweiter Vortrag.

Die Inversion des Rohrzuckers und die Katalyse im allgemeinen.

Besonderes Interesse für das Studium der chemischen Dynamik und ebenfalls für die Behandlung mancher physiologischer Probleme beansprucht die Umwandlung, die der Rohrzucker unter dem Einflusse verdünnter Säuren erleidet, und die bereits 1850 von L. Wilhelmy ausführlich in dynamischer Richtung studiert worden ist[1]).

Wird eine wässerige Rohrzuckerlösung mit einer verdünnten Säure zusammengebracht, so tritt eine Reaktion ein, die sich folgendermassen darstellen lässt:

$$\underbrace{C_{12}H_{22}O_{11}}_{\text{Rohrzucker}} + H_2O = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\left(\begin{smallmatrix}\text{d-Glukose}\\ \text{Dextrose}\end{smallmatrix}\right)} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\left(\begin{smallmatrix}\text{d-Fruktose}\\ \text{Lävulose}\end{smallmatrix}\right)}.$$

Eine Molekel Rohrzucker bildet unter Aufnahme einer Molekel Wasser eine Molekel d-Glukose und eine Molekel d-Fruktose.

Diesem Vorgange hat man den Namen Inversion beigelegt.

Es hat sich ergeben, dass die zugesetzte Säure ihre Konzentration während der Reaktion nicht ändert.

Ich möchte hierbei ausdrücklich betonen, dass obige Gleichung nur eine schematische Vorstellung des Reaktionsverlaufs ist. Der eigentliche Mechanismus der Inversion ist uns zur Zeit völlig unbekannt.

Die Inversion des Rohrzuckers findet gleichfalls statt, wenn man denselben mit Wasser zusammenbringt. Bei Zimmertemperatur ist indes die Geschwindigkeit der Reaktion (Inversionsgeschwindigkeit) so gering, dass man selbst nach Monaten nicht nachweisen kann, dass die Umwandlung tatsächlich stattgefunden hat. Wird die Temperatur erhöht, so steigt die Geschwindigkeit; bei 100° z. B. kann man nach Raýman und Šulcs[2]) Untersuchungen das Eintreten der Inversion bereits nach einigen Stunden beobachten.

Nun werden aber der Inversionsvorgang und viele andere chemische Reaktionen durch die Gegenwart gewisser Stoffe beschleunigt (bzw. ver-

[1]) L. Wilhelmy, Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 29.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 21, 481 (1896). Siehe auch Smith, ibid. 25, 156 (1898). Ernst Cohen, ibid. 37, 69 (1901). Vondráček, ibid. 50, 560 (1905), wo sich Literaturangabe findet.

langsamt). Man nennt diese Erscheinung Kontaktwirkung oder Katalyse (Berzelius).

Wenn ich Ihnen mitteile, dass bereits C. Ludwig[1]) in seinem „Lehrbuch der Physiologie" sich folgenderweise äusserte: „es dürfte leicht dahin kommen, dass die physiologische Chemie ein Teil der katalytischen würde", und darauf hinweise, dass die Lehre der Fermente, Enzyme und Toxine, wie auch die moderne Serumtherapie die Richtigkeit dieser Bemerkung erwiesen haben, so dürfte es Ihnen erklärlich erscheinen, dass ich die Katalyse hier einer ausführlicheren Besprechung unterziehe[2]), wobei indessen die technische Bedeutung dieser Erscheinungen unbesprochen bleiben soll[3]).

Mit Ostwald definieren wir die Katalyse folgenderweise: Katalyse ist die Beschleunigung (Verlangsamung) eines langsam (schnell) verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes (Katalysator).

Man beachte, dass diese Katalysatoren meist noch zwei charakteristische Eigenschaften aufweisen.

1. Die Menge des Katalysators ist im Verhältnis zur Menge der von ihm umgewandelten Stoffmenge zumeist verschwindend klein, so dass schon aus diesem Grunde an eine stöchiometrische chemische Umsetzung des Katalysators mit dem katalytischen Stoffe nicht ohne weiteres gedacht werden kann, obwohl die Grösse der Beschleunigung meistens deutlich und oft in bereits bekannter Weise von der Menge des Katalysators abhängt.

2. Der Katalysator beteiligt sich anscheinend selbst nicht an der Reaktion und ist also oft nach der Reaktion unverändert.

In vielen Hand- und Lehrbüchern wird die letztere Eigenschaft des Katalysators als das Charakteristikum der Katalyse genannt; die neuesten Untersuchungen haben indes bewiesen, dass das Spezifische dieser Art Wirkungen vielmehr in der Beschleunigung, bzw. Verlangsamung des betreffenden Vorganges zu suchen ist.

---

[1]) Band I, 50. Wien 1858—1860.

[2]) Ostwald, Über Katalyse. Vortrag, gehalten auf der 73. Naturforscherversammlung zu Hamburg. Leipzig 1902. Auch Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 995 (1900 bis 1901). Bredig, Die Elemente der chemischen Kinetik mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und der Fermentwirkungen in „Ergebnisse der Physiologie", S. 134. Wiesbaden 1902. Mellor, Chemical Statics and Dynamics, S. 244 ff. London 1904. Herz, Die Lehre der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse) in Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Band 11, Stuttgart 1906.

[3]) Siehe hierüber z. B. Bodländer in: Berichte über einzelne Gebiete der angewandten physikalischen Chemie, S. 59 ff. Berlin 1904.

Der Katalysator bewirkt somit nicht eine Auslösung eines chemischen Vorgangs, der ohne denselben überhaupt nicht stattfinden kann, sondern er ändert nur die Geschwindigkeit der Reaktion, die auch schon ohne seine Gegenwart, dann aber mit viel geringerer (grösserer) Geschwindigkeit vor sich geht.

In dem Falle der Inversion des Rohrzuckers wirkt die zugesetzte Säure als Katalysator. Wir sagten ja, dass die Inversion auch ohne Säurezusatz vor sich geht, dann aber mit viel geringerer Geschwindigkeit.

Da die Säure nach Ablauf der Inversion unverändert vorgefunden wird, können wir die Erscheinung dahin auffassen, dass die Säure durch ihre blosse Gegenwart (durch blossen Kontakt) beschleunigend auf den Reaktionsverlauf gewirkt hat.

Da in der Reaktionsgleichung auf Seite 14, die den Verlauf der Inversion darstellt, zwei Molekeln zusammentreffen müssen, damit die Reaktion stattfinden kann, könnte man meinen, dass der Inversionsvorgang ein bimolekularer sei. Wäre dieses der Fall, so müsste die Inversion nach der Gleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_1C_2$$

vor sich gehen, worin C_1 die Konzentration des Rohrzuckers, C_2 die des Wassers bedeutet (siehe Seite 5).

Da nun aber die vorhandene Menge Wasser im Reaktionsgemisch sehr gross ist im Verhältnis zu der Menge des Rohrzuckers, ist die Änderung der Konzentration des Wassers während der Reaktion gleich Null zu setzen, also seine Konzentration (C_2) als konstant zu betrachten. Daher geht unsere Gleichung über in:

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \tag{1}$$

wenn wir die Konzentration des Rohrzuckers jetzt C nennen. Diese Gleichung ist nun aber dieselbe, wie die auf Seite 3 als die Gleichung der monomolekularen Reaktion kennen gelernte. Tatsächlich verläuft die Inversion denn auch wie eine monomolekulare Reaktion.

Wird Gleichung (1) integriert, so ergibt sich nach Seite 4:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} l \cdot \frac{C_1}{C_2},$$

oder auch (nach Seite 5):

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} l \cdot \frac{A - x_1}{A - x_2}. \tag{2}$$

k nennt man die Inversionskonstante.

Handelt es sich z. B. um die experimentelle Bestimmung der Inversionskonstante der $^1/_2$-norm. Salzsäure bei 25°, so führt folgender Weg zum Ziel: reinster Krystallzucker wird in Wasser[1]) gelöst (man stellt z. B. eine 20%ige Vorratslösung her); in diese Lösung wird etwas Campher gegeben, um die Entwicklung von Bakterien zu vermeiden. Von dieser Lösung gibt man 10 ccm in zwei[2]) kleine, ausgedämpfte (vgl. Seite 11) Flaschen, die je etwa 25 ccm fassen, und hängt sie in den Thermostaten (Fig. 1), der auf 25° gebracht ist.

Sobald der Inhalt der Flaschen diese Temperatur angenommen hat, gibt man zu der Zuckerlösung in jedes Fläschchen 10 ccm normaler Salzsäure (die also 36·5 g HCl pro Liter enthält), die im Thermostaten auf 25° vorgewärmt worden ist, und notiert mit Hilfe eines Chronometers, das $^1/_5$ Sekunden anzeigt, die Zeit t_1. Nach einer bestimmten Zeit giesst man einen Teil des Inhalts der ersten Flasche in das vollkommen trockene Polarisationsrohr eines Polaristrobometers, bestimmt den Drehungswinkel der Lösung und notiert die zugehörige Zeit (t_2). Da die Drehung des gebildeten Invertzuckers (so nennt man das entstandene Gemisch von d-Glukose und d-Fruktose) von der Temperatur abhängig ist, umgibt man das Polarisationsrohr mit einem Wassermantel von konstanter Temperatur. Mittels einer kleinen Saug- und Druckpumpe lässt man das Wasser des Thermostaten in diesem Mantel zirkulieren[3]).

Nachdem die Drehung der Lösung zur Zeit t_2 bestimmt worden ist, giesst man sie in die Flasche, die im Thermostaten geblieben ist, zurück. Nach einiger Zeit wiederholt man die Bestimmung, (zur Zeit t_3) usw.

Wählen wir die Zeit t_1 zum Nullpunkt des Versuchs (d. h. zur Zeit t_1 hatte die Inversion noch nicht stattgefunden, somit war zu dieser Zeit die Dauer der Inversion gleich Null), so wird unsere Gleichung (2):

$$k = \frac{1}{t_2} l. \frac{A}{A - x_2},$$

da t_1 und x_1 (die umgewandelte Menge des Rohrzuckers zur Zeit $t_1 = 0$) beide gleich Null sind[4]). A ist die Konzentration des Rohrzuckers am Anfange des Versuchs; x_2 die Konzentration des Zuckers zur Zeit t_2.

---

[1]) Auf die Darstellung von reinem Wasser, wie es für diese Zwecke benutzt werden muss, werden wir später, bei der Besprechung der Leitfähigkeit gelöster Elektrolyte, zurückkommen.

[2]) Zur Kontrolle führt man stets wenigstens zwei Versuche unter denselben Verhältnissen aus.

[3]) Vgl. Ernst Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 145 (1899).

[4]) Eine Tabelle, die die Rechnung ungemein vereinfacht, ist von Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie N. F. 29, 406 (1884) gegeben worden.

So wurde z. B. bei einem Versuch bei 25° gefunden:

Inversion durch $^1/_2$-norm. HCl.

t (in Minuten)	Drehungswinkel	k
0	25·16	—
56	16·95	21·80
116	10·38	21·79
176	5·46	21·85
236	1·85	21·85
371	— 3·28	22·08
∞	— 8·38	—
	Im Mittel[1])	k = 21·87

Der Drehungswinkel zur Zeit $t = 0$ ist der der ursprünglichen Zuckerlösung; der Winkel zur Zeit $t = \infty$ ist die Drehung nach vollständiger Inversion.

Da die Anfangskonzentration (A) des Zuckers dem Drehungswinkel proportional ist, ist A gleich 25·16 + 8·38 = 33·54 zu setzen und x_2 gleich 25·16 vermindert um den zur Zeit t_2 gehörigen Drehungswinkel.

So ergibt sich z. B. k = 21·79 (vgl. die Tabelle) aus folgender Rechnung:

$$t_2 = 116; \quad A = 33{\cdot}54; \quad x_2 = 25{\cdot}16 - 10{\cdot}38 = 14{\cdot}78.$$

$$k = \frac{1}{116} l \cdot \frac{33{\cdot}54}{33{\cdot}54 - 14{\cdot}78} = \frac{1}{116} l \cdot \frac{33{\cdot}54}{18{\cdot}76} = \frac{1}{116} l \, 1{\cdot}7878$$

$$k = 0{\cdot}002179.$$

Multiplizieren wir diesen Wert mit 10000 zur Vermeidung einer unnötigen Anzahl von Nullen, so ergibt sich der Wert k = 21·79 aus der Tabelle[2]).

Für Säuren, die, wie die meisten organischen, äusserst langsam invertieren, würde die Enddrehung erst nach sehr langer Zeit (abhängig von der Temperatur, bei der die Inversion stattfindet), vielleicht nach Monaten oder Jahren erreicht werden.

Nun lässt sich aber diese Enddrehung ohne grossen Fehler berechnen, wenn man die Gleichung von Herzfeld benutzt, der auf experimentellem Wege nachgewiesen hat, dass jeder Grad Rechtsdrehung der ursprünglichen Zuckerlösung bei t° nach völliger Inversion (0·4266 — 0·005 t) Grad Linksdrehung herbeiführt.

Die gewöhnlichen Apparate zur Zuckeruntersuchung, die den Zuckergehalt in Prozenten angeben, eignen sich zu den beschriebenen Messungen

[1]) Zur Vermeidung einer unnötigen Anzahl von Nullen sind die Werte von k in der Tabelle mit 10000 multipliziert worden. Es bedeutet also z. B. k = 21·87, eigentlich k = 0·002187 usw.

[2]) Man beachte, dass k hier mittels Briggscher, statt natürlicher Logarithmen berechnet worden ist; da es sich aber nur darum handelt, darzutun, dass die k-Werte konstant bleiben, ist dieses Vorgehen hier zulässig, da sämtliche k-Werte in dieser Weise sich proportional ändern.

gleich gut, wie diejenigen, die den Drehungswinkel abzulesen gestatten, denn zwischen diesen Winkeln und den Prozentgehalten der Zuckerlösungen besteht eine nahezu strenge Proportionalität.

Die Untersuchungen, die in der beschriebenen Weise ausgeführt worden sind, haben zu folgenden allgemeinen Ergebnissen geführt:

1. Die Inversionsgeschwindigkeit ist, ceteris paribus, eine sehr verschiedene, je nach dem Charakter der zur Inversion benutzten Säure.

Die sogenannten starken Mineralsäuren (wie Salzsäure, Salpetersäure, Chlorsäure) invertieren alle ungefähr gleich schnell, während die Fettsäuren z. B. viel langsamer invertieren.

Die nachstehende Tabelle enthält einige Ergebnisse von Ostwalds[1]) Untersuchungen in dieser Richtung mit $^1/_2$-norm. Säuren. Die Inversionsgeschwindigkeit der Salzsäure wurde dabei gleich 1 gesetzt:

Salzsäure	1·000	Trichloressigsäure	0·754
Salpetersäure	1·000	Dichloressigsäure	0·271
Chlorsäure	1·035	Monochloressigsäure	0·0484
Schwefelsäure	0·536	Ameisensäure	0·0153
Benzolsulfonsäure	1·044	Essigsäure	0·0040

Die Tatsache, dass alle Säuren auf Rohrzucker invertierend wirken, sowie die Unterschiede, die die verschiedenen Säuren in ihrer Inversionsgeschwindigkeit aufweisen, können erst bei der Besprechung der elektrolytischen Dissoziation erklärt werden. Wir werden dort Gelegenheit finden, auf diese Verhältnisse näher einzugehen.

2. In verdünnten Lösungen ist die Inversionsgeschwindigkeit der Konzentration des Katalysators proportional. Auch auf diesen Punkt werden wir später noch zurückzukommen haben.

3. Durch die Gegenwart neutraler Salze wird die Inversionsgeschwindigkeit sehr bedeutend geändert; manche Salze erhöhen dieselbe, andere erniedrigen die Geschwindigkeit [Arrhenius[2]), Spohr[3])]. Der Grund dieser Erscheinung ist noch nicht vollständig klargelegt worden.

Eine Anwendung der Inversionsmethode ist von O. Cohnheim[4]) gemacht worden zur Bestimmung des Salzsäurebindungsvermögens der Albumosen (Protalbumose, Deuteroalbumose, Heteroalbumose) und des

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 110 (1887).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 194 (1888), wo sich Literaturangabe findet.

[4]) Zeitschr. f. Biologie **33**, 489 (1896). F. A. Hoffmann hat diese Methode zuerst auf Ostwalds Vorschlag in Anwendung gebracht. Vgl. Zentralblatt für klinische Medizin (1889), Seite 793 und (1890), Seite 521: Verhandlungen des X. internationalen medizinischen Kongresses 1890. Abt. 5. Schmidts Jahrb. **233**, 263 (1892).

Antipeptons[1]). Folgender Weg führte dabei zum Ziel: invertieren wir eine gewisse Zuckerlösung durch Zusatz einer bestimmten Menge Salzsäure, so kann man in der oben beschriebenen Weise die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorganges bei bestimmter Temperatur ermitteln. Nehmen wir in erster Annäherung mit Cohnheim an, dass die Geschwindigkeit der Konzentration der benutzten Salzsäure proportional ist, so können wir gleichfalls die Inversionsgeschwindigkeit, wenn dieselbe Zuckerlösung bei der nämlichen Temperatur von einer Salzsäure, die eine andere, jedoch gleichfalls bekannte, Konzentration besitzt, invertiert wird. Setzen wir nun Albumose oder Antipepton zu, und wird von diesen Stoffen ein Teil der Salzsäure gebunden, so wird dementsprechend die Inversionsgeschwindigkeit herabgesetzt werden, und in dieser Verminderung haben wir ein Mass für die von den zugesetzten Fremdkörpern gebundene Menge Salzsäure.

Obwohl die folgende Rechnung nicht ganz streng ist, so geben wir dieselbe hier, wie sie von Cohnheim geführt worden ist.

Es sei die Inversionskonstante der reinen, wässerigen Lösung des Rohrzuckers, wenn dieselbe von Salzsäure invertiert wird, gleich k_1, dann ist nach Seite 16:

$$k_1 = \frac{1}{t} l . \frac{A}{A - x}, \qquad (1)$$

wo t die Zeitdauer der Inversion, A die Anfangskonzentration der Zuckerlösung, x die umgewandelte Menge des Zuckers zur Zeit t darstellt.

Wird nun während derselben Zeit t die nämliche Zuckerlösung (bei derselben Temperatur invertiert), nachdem ihr eine bestimmte Menge Albumose zugesetzt wurde, so gilt für diese Lösung:

$$k_2 = \frac{1}{t} l . \frac{A}{A - x_1}. \qquad (2)$$

Der Wert von x_1, das ist also die in der Zeit t in der albumosehaltigen Lösung umgewandelte Menge Rohrzucker, ist von x verschieden, da die Geschwindigkeiten k_1 und k_2, mit der die Inversion in den beiden Lösungen vor sich geht, eine verschiedene sein wird.

Aus den Gleichungen (1) und (2) ergibt sich:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{l . A - l . (A - x)}{l . A - l . (A - x_1)}.$$

Ist nun die bekannte Menge freier Salzsäure in der ersten Lösung (1) gleich B und die zu bestimmende, unbekannte Menge freier Salzsäure in der Lösung (2), die das gleiche Volumen wie Lösung (1) haben soll, gleich O, so ist, wenn wir die Inversionsgeschwindigkeiten den entsprechenden Konzentrationen (Anzahl Molen in der Volumeneinheit) proportional setzen:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{B}{O},$$

also:

$$O = \frac{k_2}{k_1} B.$$

[1]) Siehe über die Albuminosen usw. W. G. Ruppel, Die Proteïne. Beiträge zur experimentellen Therapie von v. Behring, Heft 4, 148—150 (1900).

Ist nun bekannt, wieviel Salzsäure ursprünglich in die Lösung (2) gegeben wurde, so kennen wir, indem wir diese Menge um O vermindern, die Menge, die von der zugesetzten Albumose gebunden worden ist.

Waren in der zweiten Lösung ursprünglich g Gramme Albumose und s Gramme Salzsäure vorhanden, so haben diese g Gramme Albumose s — O Gramme Salzsäure neutralisiert.

Von 100 g Albumose werden also:

$$\frac{100}{g}(s - O)$$

Gramme Salzsäure gebunden. In Prozenten ihres Gewichts bindet die Albumose also:

$$z = \frac{100}{g}(s - O) \text{ Gramme Salzsäure.}$$

Setzen wir in diese Gleichung den eben gefundenen Wert von O ein, so ergibt sich:

$$z = \frac{100}{g}\left(s - \frac{k_2}{k_1} B\right),$$

woraus sich z berechnen lässt.

Ein Zahlenbeispiel, das Cohnheims Untersuchungen entnommen ist, kann diese Rechnung illustrieren:

In eine Flasche (Nr. 1) wurden 5 ccm einer 10%igen Rohrzuckerlösung und 5 ccm Salzsäure gegeben, die 0·05 g HCl enthielten.

In eine zweite Flasche (Nr. 2) gab man 5 ccm der nämlichen Zuckerlösung und 5 ccm Salzsäurelösung, die 0·025 g HCl nebst 0·25 g Protalbumose enthielten.

Beide Flaschen wurden während 4 Stunden im Thermostaten auf 40° erwärmt; sodann wurden dieselben schnell in Eis gekühlt, wodurch die Reaktion sofort gehemmt wurde[1]). Darauf wurde die Drehung der Lösungen, die zu Anfang des Versuchs ermittelt worden war, wiederum im Polaristrobometer bestimmt.

Nun war für Lösung Nr. 1: $A = 4{\cdot}422$; $x = 3{\cdot}15$.

Aus Gleichung (1) auf Seite 20 berechnet sich mittels dieser Zahlen:

$$k_1 = 0{\cdot}541.$$

Für Lösung (2) wurde gefunden:

$$A = 4{\cdot}422; \quad x_1 = 1{\cdot}135;$$

nach Gleichung (2) auf Seite 20 berechnet sich dementsprechend:

$$k_2 = 0{\cdot}158.$$

Also:
$$O = \frac{k_2}{k_1} B = \frac{0{\cdot}158}{0{\cdot}541} 0{\cdot}05 = 0{\cdot}0146.$$

$$s - O = s - \frac{k_2}{k_1} B = 0{\cdot}025 - 0{\cdot}0146 = 0{\cdot}0104.$$

$$z = \frac{100}{0{\cdot}25} . 0{\cdot}0104 = 4{\cdot}16,$$

d. h. in dem hier beschriebenen Versuche hat die zugesetzte Albumose 4·16% ihres eigenen Gewichts an Salzsäure gebunden.

In derselben Weise wurde als Mittel mehrerer Versuche gefunden, dass die Protalbumose bei 40° 4·32% ihres Gewichts an Salzsäure binden

[1]) Zwar wird durch diese Kühlung die Reaktion nicht völlig zum Stillstand gebracht, aber infolge der starken Temperaturerniedrigung wird die Geschwindigkeit derselben doch so sehr reduziert, dass in den wenigen Minuten, die bis zur Bestimmung der Polarisation vergehen, die Umwandlung nicht merkbar fortschreiten kann.

kann; die Deuteroalbumose bindet bei dieser Temperatur 5·48%, während das Antipepton selbst 15·87% seines Gewichts zu binden imstande ist[1]).

Bugarszky und Liebermann[2]) haben sich mit demselben Problem befasst; sie arbeiteten jedoch nach einer ganz anderen Methode, auf die wir später zurückzukommen haben. Diese Autoren sprechen sich über Cohnheims Versuche folgendermassen aus: „die Resultate, welche Cohnheim mit Hilfe der von ihm verwendeten Zuckerinversionsmethode erhielt, und welche erwiesen haben, dass in wässeriger Salzsäurelösung die Geschwindigkeit der Inversion bei Gegenwart von Eiweissstoffen abnimmt, lassen allerdings die Deutung zu, dass Salzsäure von Eiweissstoffen gebunden wird, können aber, wenigstens teilweise, auch daher rühren, dass durch die Gegenwart der Eiweisskörper in der Lösung ein mechanisches Hindernis gegeben wird, wodurch die Beweglichkeit der Molekeln und damit die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt".

Mit dieser Bemerkung, die, wie sich zeigen wird, nicht ganz zutreffend ist (Bugarszky und Liebermann kamen denn auch, wenngleich auf anderem Wege, zu demselben Resultate wie Cohnheim), betreten wir das Gebiet der

Störungen bei chemischen Reaktionen.

Im Anschluss an die soeben zitierte Bemerkung fragen wir uns jetzt in erster Linie: Verlaufen chemische Reaktionen in einem gallertartigen Medium mit der nämlichen Geschwindigkeit wie in reinem Wasser, oder bildet ein solches Medium ein mechanisches Hindernis? Von Reformatsky[3]) ist diese Frage dahin entschieden worden, dass z. B. die Katalyse des Methylacetats, die unter dem Einfluss verdünnter Säuren nach folgendem Schema stattfindet:

$$\underset{\text{(Methylacetat)}}{CH_3COOCH_3} + H_2O = \underset{\text{(Essigsäure)}}{CH_3COOH} + \underset{\text{(Methylalkohol)}}{CH_3OH}$$

in fester Agar-Agargallerte mit derselben Geschwindigkeit wie in reinem Wasser verläuft.

Wie sich später zeigen wird, ist dieses Ergebnis in völliger Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Diffusion gelöster Stoffe in Agar-

---

[1]) Durch Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters mit Natron in Gegenwart verschiedener Eiweissstoffe könnte man in analoger Weise ermitteln, wieviel Natron von diesen Substanzen gebunden wird; es ist das ein Problem, das von Bugarszky und Liebermann auf anderm Wege gelöst worden ist.

[2]) Pflügers Archiv f. d. ges. Physiologie **72**, 51 (1898).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 34 (1891); vgl. auch Levi, Il nuovo Cimento [4] **12**, 293 (1900).

Agar mit derselben Geschwindigkeit vor sich geht, wie in wässerigen Lösungen unter sonst gleichen Verhältnissen.

Es war somit a priori zu erwarten, dass bei Cohnheims Versuchen von einer Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge eines „mechanischen Hindernisses" nicht die Rede sein kann.

Das Ergebnis, zu dem Reformatskys Untersuchungen geführt haben, ist für die Physiologie von Wichtigkeit. Viele physiologische Vorgänge verlaufen in einem Medium, das nicht rein wässeriger Art ist, sondern Eiweiss oder eiweissartige Stoffe enthält. Offenbar werden dieselben, solange keine Umsetzungen mit den reagierenden Stoffen eintreten, keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausüben.

Die Störungen, die sich im allgemeinen bei einer Reaktion geltend machen, können sehr verschiedenen Ursprungs sein.

So hat sich z. B. herausgestellt, dass bei Gasreaktionen, wie z. B. bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffs in seine Bestandteile, die nach der Gleichung:

$$AsH_3 = As + 3H$$

verläuft, die Beschaffenheit (rauh, glatt) der Gefässwand einen grossen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt[1]). Es ist dies ein Gebiet, das noch eingehender Forschung bedürftig ist.

Gleichfalls übt das Medium, in dem eine in einer Lösung verlaufende Reaktion vor sich geht, einen bedeutenden Einfluss auf deren Geschwindigkeit aus. So hat Menschutkin[2]) nachgewiesen, dass die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion:

$$\underset{\text{Triäthylamin}}{N(C_2H_5)_3} + \underset{\text{Jodäthyl}}{C_2H_5J} = \underset{\text{Tetraäthylammoniumjodid}}{N(C_2H_5)_4J}$$

bei 100° in den in nachstehender Tabelle angegebenen indifferenten Medien verläuft, eine sehr verschiedene ist. (In der Tabelle ist die Geschwindigkeit in Hexan gleich eins gesetzt worden.)

Name des Mediums	Geschwindigkeit
Hexan	1
Benzol	38·2
Brombenzol	150
Aceton	337·7
Benzylalkohol	742

[1]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Leipzig 1896. S. 33 ff. Ernst Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 303 (1896); **25**, 483 (1898). Bodenstein, ibid. **29**, 433 (1890). Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1361 (1904). Stock und Guttmann, ibid. **37**, 901 (1904).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 41 (1890); Buchböck, ibid. **23**, 123 (1897).

Die Ursachen, die dabei massgebend sind, sind bisher noch nicht einwandfrei ermittelt worden.

Bei Gasreaktionen übt das Medium keinen Einfluss aus (Cohen): zersetzt sich z. B. Arsenwasserstoff in Gegenwart von Stickstoff oder Wasserstoff, so geht dieser Vorgang in beiden Fällen mit derselben Geschwindigkeit vor sich[1]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 483 (1898).

Dritter Vortrag.

Fermentwirkungen.

Wie ihnen bekannt sein dürfte, lassen sich die Fermente in zwei Gruppen einteilen, die geformten oder organisierten, die nur während der Zeit ihres Wachstums und ihrer Fortpflanzung wirksam sind (die sogenannten Mikroorganismen, die Fäulnis hervorrufen, gehören dieser Gruppe an), und die ungeformten oder löslichen Fermente, die auf Kühnes Vorschlag Enzyme genannt werden.

Diese zweite Art lässt sich aus der Zelle, in der sie sich gebildet hat, extrahieren und ist imstande, auch ausserhalb derselben die ihr eigentümlichen Wirkungen hervorzubringen. Ich will bereits jetzt darauf hinweisen, dass immerhin die Möglichkeit besteht, dass sich gewisse Fermente, die wir jetzt zur ersten Gruppe rechnen, bei einer Erweiterung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete als zu den Enzymen gehörig erweisen. So betrachtete man z. B. die Hefe so lange als ein organisiertes Ferment, bis es Buchner[1]) gelang, daraus einen Stoff zu extrahieren, der auf wässerige Zuckerlösungen dieselbe Wirkung ausübt, wie die Hefe. Dieser Stoff, die Zymase, vergärt bekanntlich den Zucker zu Alkohol und Kohlendioxyd. Die Hefe tritt durch diese Entdeckung aus der Reihe der organisierten Fermente heraus, während die Zymase zu den Enzymen zu zählen ist.

Ehe wir uns eingehender mit den Enzymwirkungen beschäftigen, seien hier als wichtige Beispiele einige Vorgänge genannt, die auf solchen Wirkungen beruhen. Wird einer wässerigen Rohrzuckerlösung eine geringe Menge des Enzyms Invertin (Invertase) zugesetzt, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur deutliche Inversion statt.

Die Stärke liefert uns unter dem Einflusse der Diastase (Amylase oder amylolytisches Ferment) infolge eines hydrolytischen Vorganges Maltose und Dextrin. Ebenfalls hydrolytischer Natur ist die Wirkung des Emulsins (Synaptase), das Glucoside, wie Amygdalin und Salicin, unter

---

[1]) Die Zymasegärung von Eduard Buchner, Hans Buchner und Martin Hahn. München und Berlin, Oldenbourg 1903. Auch: Felix B. Ahrens, Das Gärungsproblem; in: Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. 7, Stuttgart 1902.

Wasseraufnahme in einfachere Produkte zerlegt. Ferner seien noch die fettspaltenden (lipolytischen) Fermente angeführt, die auch Lipasen genannt werden, sowie die Oxydasen, das sind Fermente, die bewirken, dass gewisse schwer oxydierbare Stoffe im Organismus leicht und schnell oxydiert werden. Schliesslich nennen wir noch das äusserst wichtige Pepsin und das Trypsin. Man nennt sie proteolytische Fermente; sie besitzen die Fähigkeit, Eiweissstoffe in einfachere Produkte zu zerlegen, und spielen bei der Verdauung der Wirbeltiere eine hervorragende Rolle[1]).

Die chemische Zusammensetzung, bzw. die Konstitution der meisten Enzyme, ist uns zur Zeit völlig unbekannt[2]).

Es hat sich herausgestellt, dass die Enzyme, die sich übrigens bisher nur in vereinzelten Fällen in ziemlich reinem Zustande haben herstellen lassen, den Katalysatoren zuzuzählen sind, da ihre Wirkungsweise prinzipiell dieselbe ist: die Enzyme sind nämlich imstande, die Geschwindigkeit gewisser Umsetzungen zu verändern, und zwar, soviel man bisher davon weiss, zu beschleunigen.

Auch die früher (Seite 15) genannten charakteristischen Eigenschaften der Katalysatoren findet man bei den Enzymen wieder: die Menge des Enzyms ist im Verhältnis zur Menge des von ihm umgewandelten Stoffes verschwindend klein. Ausserdem ist das Enzym nach der Reaktion anscheinend noch unverändert vorhanden.

Berzelius hat seinerzeit bereits auf die grosse Bedeutung hingewiesen, die der Enzymwirkung im Pflanzen- und Tierleben zukommt. So schrieb er in seinem Jahresbericht von 1836: „wir bekommen im Gegenteil dadurch begründeten Anlass, zu vermuten, dass in den lebenden Pflanzen und Tieren Tausende von katalytischen Prozessen zwischen den Geweben und den Flüssigkeiten vor sich gehen und die Menge ungleichartiger chemischer Zusammensetzungen hervorbringen, von deren Bildung aus dem gemeinschaftlichen rohen Material, dem Pflanzensaft oder dem Blut, wir nie eine annehmbare Ursache einsehen konnten, die wir künftig vielleicht in der katalytischen Kraft des organischen Gewebes, woraus die Organe des lebenden Körpers bestehen, entdecken werden“[3]).

---

[1]) Auf das Vorkommen, sowie auf die Darstellung der genannten Enzyme soll hier nicht näher eingegangen werden. Siehe hierüber u. a. Oppenheimer, die Fermente und ihre Wirkungen. 2. Aufl. Leipzig 1903. Reynolds Green, The soluble Ferments and Fermentation. Cambridge 1899. In deutscher Übersetzung von M. Windisch, Berlin 1901. Effront-Bücheler, Die Diastasen. Leipzig und Wien 1900.

[2]) Auf einige sehr wichtige Eigenschaften der Enzyme werden wir später, bei der Besprechung der kolloidalen Stoffe, noch zurückkommen.

[3]) Berzelius, Jahresbericht **15**, 245 (1836).

Die Untersuchungen der Neuzeit haben diese Ansicht vollauf bestätigt. Folgende Betrachtung möge Ihnen zeigen, welche wichtige Rolle den Enzymen im lebenden Organismus zufällt.

Zur Erzielung einer Reaktionsbeschleunigung langsam verlaufender Vorgänge gibt es im allgemeinen zwei Wege[1]): entweder kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung vergrössert werden, wie wir in unserem nächsten Vortrag noch ausführlich darlegen werden, oder man kann durch Zusatz geeigneter Katalysatoren eine Reaktionsbeschleunigung herbeiführen.

Das erstgenannte Mittel, Temperaturerhöhung, hat für den lebenden Organismus der Warmblüter nur geringe Bedeutung, da er im allgemeinen nur sehr geringe Temperaturveränderungen zulässt, ja selbst spezielle Vorrichtungen besitzt, um seine Temperatur so viel wie möglich konstant zu halten.

So bedient sich denn der lebende Organismus vorzugsweise der Enzyme um Reaktionsbeschleunigung zu erzielen.

Da sich nun eine weitgehende qualitative Übereinstimmung zwischen Katalysatorwirkung und Enzymwirkung ergeben hat, liegt die Frage nahe, ob diese Übereinstimmung etwa auch in quantitativer Hinsicht vorhanden ist, ob die Enzymwirkungen von dem Massenwirkungsgesetze beherrscht werden, dessen Gültigkeit wir z. B. bei der Inversion des Rohrzuckers durch verdünnte Säuren festgestellt haben.

Trotz der schönen quantitativen Arbeiten von Tammann[2]), O'Sullivan und Tompson[3]), Duclaux[4]), A. J. Brown[5]), H. Brown und Glendinning[6]), Herzog[7]) u. a., insbesondere aber auch von Henri[8])

---

[1]) Eigentlich gibt es deren drei, da auch, ceteris paribus, Konzentrationserhöhung beschleunigend wirkt, wenn mehrere Stoffe aufeinander einwirken. Wir sahen ja oben (Seite 5), dass die Geschwindigkeit einer Umsetzung grösser wird, wenn in der Zeiteinheit eine grössere Anzahl Zusammenstösse der reagierenden Molekeln stattfindet, und diese Anzahl steigt mit zunehmender Konzentration. Dennoch spielt Konzentrationserhöhung im lebenden Organismus keine Rolle, da sie vielfach durch die begrenzte Löslichkeit der Stoffe in den betreffenden Medien ausgeschlossen ist.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 25 (1889); **18**, 426 (1895). Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 271 (1892).

[3]) Journal of the chemical Soc. **57**, 834 (1890).

[4]) Traité de Microbiologie. Paris 1899.

[5]) Journ. of the chem. Soc. **81**, 373 (1902). [6]) Ibid. **81**, 388 (1902).

[7]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 149 (1903).

[8]) Lois générales de l'Action des Diastases. Paris 1903. Vgl. ferner Literaturangabe bei Henri, loc. cit. Herzog, Chemisches Geschehen im Organismus. Heidelberg 1905 (auch Zeitschr. f. allg. Physiol. **4**, 163 (1904) und den in Note 1, Seite 26 zitierten Werken.

lässt sich diese Frage in völlig allgemeinem Sinne bisher noch nicht beantworten. Die von verschiedenen Seiten gemachten Ansätze zu einer auf dem Massenwirkungsgesetz fussenden Theorie des Reaktionsverlaufes enzymatischer Vorgänge haben bisher im allgemeinen zu keinem befriedigenden Resultat geführt. Überlegt man sich aber, dass die diesbezüglichen Forschungen nur aus der jüngsten Zeit stammen, und dass die grossen, experimentellen Schwierigkeiten auf diesem Gebiete sich erst vor kurzem, wenn auch nicht gänzlich, so doch zum grössten Teil überwinden liessen, so leuchtet es ein, dass erst die Zukunft uns einen tieferen Einblick in den wahren Sachverhalt bringen kann.

Wir werden später noch Gelegenheit finden, auf einige der dabei obwaltenden, verwickelten Verhältnisse näher einzugehen. Nur einige wenige Fälle sind bisher bekannt geworden, in denen unter gewissen Bedingungen die Reaktion ebenso einfach verläuft, wie die Inversion des Rohrzuckers unter dem katalytischen Einfluss verdünnter Säuren. (Seite 14).

So ist z. B. Senter[1]) vor einigen Jahren der Nachweis gelungen, dass die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Blut von einem in letzterem vorhandenen Enzym, der Hämase, herrührt, und dass diese Hämasekatalyse des Wasserstoffsuperoxydes bei sehr verdünnten Lösungen ($^1/_{300}$ bis $^1/_{1100}$ Mole H_2O_2 pro Liter) nach denselben Gesetzen stattfindet, wie die Inversion des Rohrzuckers, mit anderen Worten, dass sie ohne weiteres von dem Massenwirkungsgesetze beherrscht wird.

Die Methode der bei 0° ausgeführten Messungen Senters war folgende: die Reaktion verlief in mit Glasstöpseln verschlossenen Erlenmeyerkolben von 300 bzw. 1000 ccm Inhalt. 100 bzw. 400 ccm Enzymlösung von passender Konzentration wurden in einem dieser Kolben einige Stunden in schmelzendem Eise vorgekühlt, darauf 100, bzw. 400 ccm vorgekühlter H_2O_2-Lösung hinzugefügt und die Temperatur sofort nach der Mischung gemessen, um sicher zu sein, dass sie wirklich 0° betrug. Von Zeit zu Zeit wurden dem Gemische 25, bzw. 100 ccm entnommen, in verdünnte Schwefelsäure gegossen, wodurch die Reaktion völlig gehemmt wurde, und darauf mit $^1/_{500}$-molarer $KMnO_4$-Lösung titriert. Die Anzahl ccm dieser Lösung, die zu verschiedenen Zeiten nötig waren, um das noch vorhandene Hydroperoxyd umzusetzen, waren dessen Konzentrationen zu diesen Zeiten proportional.

Die nachstehende Tabelle gibt einige der in der beschriebenen Weise erhaltenen Versuchsergebnisse wieder.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 257 (1903); **51**, 673 (1905); **52**, 737 (1905); **53**, 604 (1905). Sand, ibid. **51**, 641 (1905). Siehe auch Kastle, Johnston und Elvove, Amer. chem. Journ. **31**, 521 (1904).

Konzentration des H_2O_2 in der Mischung $^1/_{200}$ Mole pro Liter.
Gleiche Volumina Hämaselösung und H_2O_2-Lösung vermischt, davon 100 ccm titriert.

Zeit t (in Minuten)	$C_{H_2O_2}$ (in ccm $^1/_{500}$-molarer $KMnO_4$-Lösung)	$k = \frac{1}{t_2 - t_1} 1 . \frac{C_1}{C_2}$ (vgl. S. 4)
0	69·9	—
$6^1/_6$	58·3	0·0295
$15^1/_6$	44·4	0·0286
$25^1/_2$	33·0	0·0297
45	19·2	0·0279
$75^2/_3$	8·3	0·0277

Die dritte Kolumne enthält die Werte der Geschwindigkeitskonstanten k, die unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes nach der Formel auf Seite 4 berechnet wurden. Wie Sie sehen, bleibt dieser Wert während des Reaktionsverlaufes tatsächlich konstant, woraus wir schliessen, dass dieser Reaktionsverlauf von dem genannten Gesetze beherrscht wird, ohne dass unter den obwaltenden Konzentrationsverhältnissen irgendwelche erheblichen Abweichungen eintreten.

Auf die Einzelheiten der überaus wichtigen Untersuchungen Senters können wir an dieser Stelle nicht weiter eingehen; nur sei noch hervorgehoben, dass ebenso wie bei der Inversion des Rohrzuckers mittels verdünnter Säure (Seite 19) auch hier in verdünnten Lösungen Proportionalität besteht zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration des Katalysators (der Hämase). Ceteris paribus wird somit die Zersetzung des Hydroperoxyds bei doppelt so grosser Konzentration der Hämaselösung mit doppelter Geschwindigkeit vor sich gehen.

Die Katalysatorwirkung der Hämase, wie auch allgemein die der Fermente, wird von mehreren äusseren Umständen beeinflusst. So hat z. B. erstens eine Vorwärmung einen schwächenden Einfluss auf ihre Wirksamkeit. Zweitens gibt es gewisse Stoffe, die in höherem oder geringerem Masse die Wirksamkeit der Hämase (bzw. anderer Fermente) herabzusetzen imstande sind, die sich demnach als Fermentgifte verhalten.

Solche Vergiftungs(Lähmungs-)erscheinungen treten z. B. ein, wenn man einer Hämase-Hydroperoxydlösung Schwefelwasserstoff, Blausäure, Sublimat, bzw. Salzsäure in äusserst geringer Menge zusetzt. So wird z. B. in einer $^1/_{2\,000\,000}$-molaren Sublimatlösung (die also pro Liter nur 0·135 mgr $HgCl_2$ enthält) die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 in Gegenwart von Hämase auf weniger als die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes herabgedrückt.

Ehe wir uns nun die Frage vorlegen, wie diese Vergiftungserscheinungen zu deuten sind, wollen wir uns erst den wichtigen Untersuchungen

Bredigs[1]) und seiner Schüler zuwenden, die uns die tiefgehenden Analogien aufgedeckt haben, die zwischen der Wirkung der Enzyme und der einer Anzahl von kolloidalen Metallösungen bestehen, und die dem genannten Forscher Anlass gaben, diesen kolloidal gelösten Metallen den Namen anorganische Fermente beizulegen.

Es war bereits seit langem bekannt, dass eine grosse Anzahl diastatischer Umsetzungen nicht bloss durch den Zusatz von Fermenten, sondern auch durch fein verteilte Metalle (wie Platin, Iridium, Silber) beschleunigt werden. Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in Wasser und Sauerstoff wird sowohl durch Platin, Gold, Silber, Iridium und manche Metalloxyde, wie durch Hämase sehr stark katalysiert. Schönbein[2]) fand ausserdem, dass alle organischen Fermente, wie z. B. Diastase, Emulsin, Myrosin und viele wässerige Pflanzenextrakte die nämliche Wirkung ausüben. Hierauf Bezug nehmend, sagt Schönbein: „es scheint mir nun eine höchst bemerkenswerte Tatsache zu sein, dass alle die genannten fermentartig oder katalytisch wirkenden Substanzen auch die Fähigkeit besitzen, nach Art des Platins das Wasserstoffperoxyd zu zerlegen, ein Zusammengehen verschiedener Wirksamkeiten, welches der Vermutung Raum geben muss, dass sie auf der gleichen Ursache beruhen", und weiter, nachdem er auch eine tiefgehende Analogie zwischen der Wirkung des Platins und der der Fermente vermutet hat: „die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen haben mich in meiner alten, schon zu wiederholten Malen ausgesprochenen Vermutung nur bestärken können, dass die durch das Platin bewerkstelligte Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds das Urbild aller Gärungen sei, und deshalb auch geneigt gemacht, die Deutung, welche ich jenem Vorgange gebe, im allgemeinen auf sämtliche katalytische Erscheinungen auszudehnen".

Durch Bredigs Untersuchungen über die elektrische Zerstäubung von Metallen ist es möglich geworden, sogenannte kolloidale Lösungen (Pseudolösungen, Sole) von Metallen von grosser Reinheit darzustellen, in denen die Mengen des vorhandenen Metalls sich quantitativ bestimmen lassen. Wir werden später noch Gelegenheit finden, die Eigenschaften derartiger kolloidaler Lösungen eingehender zu studieren.

---

[1]) Bredig und Müller von Berneck, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 258 (1899); Bredig und Ikeda, ibid. **37**, 1 (1901); Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 161 (1900); Bredig und Reinders, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 323 (1901); Bredig, ibid. **38**, 122 (1901); Ernst, ibid. **37**, 448 (1901). Vgl. auch Bredig, Anorganische Fermente. Habilitationsschrift, Leipzig 1901, sowie auch: Elemente der chemischen Kinetik (siehe Note 2 auf Seite 15).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **89**, 22 u. 323 (1863).

Handelt es sich z. B. um die Darstellung der sogenannten Bredigschen Platinflüssigkeit, des Platinsols, so kann man folgende Versuchsanordnung benutzen.

An die Klemmen einer elektrischen Leitung (z. B. 70 Volt) schaltet man hintereinander (Fig. 8) ein Ampèremeter (A), einen Regulierwiderstand (W), der bei 70 Volt Klemmspannung 5—10 Amp. gibt (Lampenbatterie oder Flüssigkeitswiderstand), und zwei Elektroden G, die aus je einem etwa 2 mm dicken und 6—8 cm langen Platindraht bestehen. Der eine Platindraht ist durch ein enges Glasrohr r (Fig. 9) gesteckt, damit man die Elektrode mit den Händen isoliert anfassen kann. Der Regulierwiderstand wird so lange verstellt, bis man bei Kurzschluss und vor-

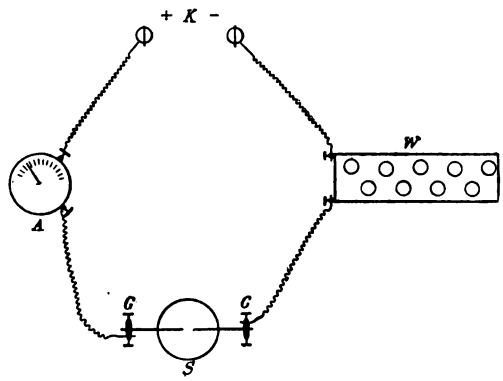


Fig. 8.

sichtigem Auseinanderziehen der Elektroden unter Wasser, wobei ein kleiner, etwa 1 mm langer Lichtbogen entsteht, ungefähr die gewünschte Stromstärke hat. Nunmehr schreitet man zur eigentlichen Darstellung des Sols: eine aussen mit Eis gekühlte Glasschale S von ca. 50—100 ccm Inhalt wird mit sehr reinem kohlensäurefreien, destillierten Wasser[1]) gefüllt. Alsdann bringt man die mit den Händen gefassten Platinelektroden bei der obigen Schaltung in die in Fig. 9 dargestellte Lage, stellt zwischen ihren Spitzen, 1—2 cm unterhalb des Wasserspiegels, Kurzschluss her und entfernt die Spitzen alsdann langsam voneinander um etwa 1—2 mm, wobei sich ein kleiner Lichtbogen herstellt. Solange dieser Lichtbogen ruhig zischt, sieht man nun das Platin in tiefbraunen Wolken aus der Kathode hervorschiessen und sich teils als Sol, teils als gröbere Teilchen in der umgebenden Flüssigkeit verbreiten. Der Bogen erlischt sehr leicht; man macht dann wieder Kurzschluss und wiederholt das Spiel von neuem unter zeitweiligem Umrühren, bis sich das Wasser in der Schale in eine

[1]) Siehe die Fussnote 1 auf Seite 17.

tiefdunkle Flüssigkeit verwandelt hat. Zu starke Erwärmung ist zu vermeiden, auch darf der Versuch mit ein und derselben Wasserfüllung nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst das Platinsol leicht koaguliert. Man filtriert nun die gröberen Platinteile ab und erhält in dieser Weise eine Flüssigkeit, in der das Platin monatelang suspendiert bleiben kann.

Ein derartiges Sol, das also nichts anderes ist als eine äusserst feine mechanische Suspension des betreffenden Metalles in Wasser, wirkt nun wie gewisse organische Fermente sehr stark katalysierend auf die Zersetzung des H_2O_2 in Wasser und Sauerstoff, eine Zersetzung, die zwar auch ohne diesen Zusatz, dann jedoch mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit vor sich geht (vgl. S. 16). Diese Geschwindigkeit ist nun von Bredig und seinen Mitarbeitern unter sehr verschiedenen Verhält-

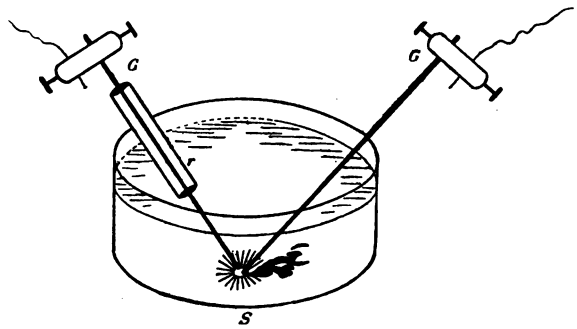


Fig. 9.

nissen messend verfolgt worden. Sämtliche Messungen wurden im Thermostaten bei konstanter Temperatur ausgeführt; die Metallkonzentration der Sole wurde auf gewichtsanalytischem Wege, der Gehalt der Wasserstoffsuperoxydlösungen durch Titrieren mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

Um Sie nicht mit überflüssigem Zahlenmaterial zu ermüden, teile ich hier nur die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Untersuchungen mit und knüpfe daran einige Bemerkungen.

1. Die Katalyse des Wasserstoffperoxyds unter dem Einfluss der Metallsole als Katalysatoren verläuft monomolekular, also nach dem Schema: $H_2O_2 = H_2O + O$; sie wird von dem Guldberg-Waageschen Gesetze beherrscht.

Äusserst geringe Spuren Platin katalysieren (beschleunigen) den Vorgang bereits sehr deutlich: 1 Grammatom Platin (194·8 g) auf 70 Millionen Liter verdünnt, wirkt noch deutlich katalytisch auf die mehr als millionfache Menge Wasserstoffperoxyd. Ein Kubikzentimeter der Lösung, die noch eine nachweisbare Katalyse zeigte, enthielt demnach $^1/_{300\,000}$ mg Platin.

Die Tatsache, dass eine so geringe Stoffmenge einen deutlich nachweisbaren Einfluss auf den Verlauf einer Umwandlung ausüben kann, erinnert an die bekannten Untersuchungen Gautiers[1]), der fand, dass in der Schilddrüse des gesunden Menschen etwa 0·17 Milligramm Arsen vorkommen. Das Vorhandensein dieser geringen Menge, die etwa den $^1/_{400\,000\,000}$ Teil des totalen Körpergewichts beträgt, scheint für das allgemeine Wohlbefinden des Individuums notwendig zu sein. Gautiers Worte: „car pas de thyroïde sans arsenic et pas de santé sans thyroïde", erhalten im Lichte von Bredigs Untersuchungen eine tiefere Bedeutung.

In dieses Gebiet fallen auch die hochinteressanten Untersuchungen Nägelis[2]) über oligodynamische Erscheinungen, die erst nach seinem Tode von Schwendener veröffentlicht wurden.

Nägeli fand, dass minimale Spuren in Wasser gelöster Metalle (bzw. Metallsalze) gewissen lebenden Zellen gegenüber eine deutliche Giftwirkung, äussern. Brachte er z. B. Spirogyrenzellen in Wasser, in dem sich nur 1 Teil Kupfer auf 1000 Millionen Teilen Wasser gelöst befand, so besass diese Lösung tödliche Eigenschaften für die Zellen.

Diese Versuche sind später von Cramer[3]), Dehérain und Demoussy[4]), sowie auch von Coupin[5]) wiederholt und bestätigt worden. Auch hat man die obenerwähnte Erscheinung in der Praxis benutzt zur Reinigung des Trinkwassers[6]).

Ob diese Tatsachen, wie manche behaupten, auch für die Lehren der Homöopathie eine Stütze bilden, mag vorläufig dahingestellt bleiben[7]).

2. Durch Zusatz von Salzen, Säuren usw., selbst in sehr geringer Menge, bzw. durch Temperaturerhöhung wird die katalytische Wirkung des Platinsols häufig sehr geschwächt.

---

[1]) Compt. rend. **129**, 929 (1899). Vgl. auch Bull. de l'Acad. d. Médecine Nr. 32 (1900). Siehe auch B. Moore und C. O. Purinton, Über den Einfluss minimaler Mengen Nebennierenextrakts auf den arteriellen Blutdruck. Pflügers Archiv **81**, 483 (1900). Vgl. auch Hödlmoser, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 329 (1901); Cerny, ibid. **34**, 408 (1902), die sich gegen Gautier wenden. Ferner Gautier, Compt. rend. **134**, 1384 (1902) und **137**, 295 (1903).

[2]) Neue Denkschriften der allgemeinen schweizerischen Gesellschaft für die gesamten Naturwissenschaften **33**, Abt. 1 (1893). Siehe auch H. de Varigny, Revue Scientifique **30**, 2. Sept. 1893, sowie Th. Bokorny, Pflügers Archiv **108**, 216; **110**, 174.

[3]) Denkschriften der schweizerischen Gesellschaft **33**, Abt. 1 (1893).

[4]) Compt. rend. **132**, 523 (1901). [5]) Ibid. **132**, 645 (1901).

[6]) Dienert, Compt. rend. **136**, 707 (1903). Moore und Kellermann, U. S. Dep. agr. Bur. of Plant. Ind. Bull. **64**, 44 (1901). Almquist u. Troili Pettersson, Zentralblatt f. Bakt. **39**, Heft 4 (1905). Bokorny, Pflügers Archiv **111**, 341 (1906). Gildersleeve, Amer. Journ. of the med. sciences **129**, 754 (1906). Stewart, ibid. **129**, 760 (1906).

[7]) v. d. Stempel, Geneeskundige Courant (Amsterdam); 14., 21. April u. 5. Mai 1901.

So fiel z. B. die Geschwindigkeitskonstante, die in einem gewissen Falle ursprünglich 0·023 gewesen war, auf den Wert 0·015 herab, als der H_2O_2-Flüssigkeit $^1/_{2000}$-Mol Na_2HPO_4 pro Liter zugesetzt worden war. Als nach einigen Tagen der Versuch wiederholt wurde mit der nämlichen Platinflüssigkeit, die unterdessen mit dem phosphorsauren Natrium in Berührung geblieben war, zeigte es sich, dass die Konstante weiter (auf 0·011) zurückgegangen war.

Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass das Platin in der kolloidalen Lösung durch Zusatz der genannten Stoffe (bzw. durch Temperaturerhöhung) gefällt wird und sich infolgedessen nicht mehr an der betreffenden Reaktion beteiligen kann.

Da dieses „Aussalzen" des Platins auch herbeigeführt wird, wenn nur geringe Spuren dieser Stoffe im Wasser des Sols vorhanden sind, ist auf grosse Reinheit des zu diesen kolloidalen Lösungen zu verwendenden Wassers besonderer Wert zu legen.

3. Die Geschwindigkeit, mit der die Katalyse des Wasserstoffperoxyds in Gegenwart des Sols stattfindet, steigt mit der Konzentration des Platins. Dennoch geben verschiedene, gleichkonzentrierte Platinflüssigkeiten nicht immer dasselbe Resultat. Ihre Wirksamkeit hängt zusammen mit der Art der Darstellung, dem Alter, im allgemeinen mit der Vorgeschichte des betreffenden Präparats. Ist diese für zwei Flüssigkeiten die nämliche, so ist ihr Wirkungsgrad es gleichfalls.

Allein nicht nur in den bisher genannten Punkten tritt eine deutliche Analogie zwischen der früher beschriebenen Wirkung der Enzyme und der des kolloidalen Platins zutage. Sehr stark ausgeprägt finden wir sie auch bei den Vergiftungserscheinungen wieder, die viele Stoffe gleichfalls auf das Platinsol ausüben. So wirkt z. B. die Blausäure auch hier als starkes Gift: ein Mol HCN in 20 Millionen Litern (= 0·0014 mg HCN pro Liter) genügt, um die Geschwindigkeit der Katalyse auf die Hälfte herabzusetzen. Auch Schwefelwasserstoff ist sehr giftig, und recht eigentümlich ist es, dass gerade die Blut- und Atmungsgifte, die Blausäure und der Schwefelwasserstoff auch auf dieses anorganische Ferment als Paralysatoren wirken.

Zusammenfassend lässt sich auf Grund der Versuche nachstehende Übersicht aufstellen, in der die weitgehende Analogie (sowie der Unterschied) zwischen der Wirkung der Hämase einerseits und des Platinsols andererseits auf die Zersetzung des Hydroperoxyds deutlich zutage tritt[1]).

[1]) Nur einige der aufgefundenen Analogien können schon hier besprochen werden; der Temperatureinfluss, der erst später näher erörtert werden kann, ist der Vollständigkeit wegen in unsere Tabelle aufgenommen worden.

Katalyse des Hydroperoxyds (H_2O_2).

Mit Hämase (*Senter*).

1. Der Vorgang wird von dem Guldberg-Waageschen Massenwirkungsgesetz beherrscht und verläuft monomolekular.
2. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist in verdünnter Lösung proportional der Konzentration der Hämase.
3. Durch Vorwärmung wird die Wirkung der Hämase geschwächt.
4. Bei einer Temperaturerhöhung von 0 auf 10° nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit um 150% zu.

Mit kolloidalem Platin (*Bredig*).

1. Der Vorgang wird von dem Guldberg-Waageschen Massenwirkungsgesetz beherrscht und verläuft monomolekular.
2. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist in verdünnter Lösung proportional der Konzentration des Platins.
3. Durch Vorwärmung wird die Wirkung des Platins geschwächt.
4. Bei einer Temperaturerhöhung von 0 auf 10° nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit um 170% zu.

5. Die Geschwindigkeit der Katalyse wird auf die Hälfte herabgesetzt, wenn sie in einer Lösung verläuft, die pro Liter von den untenstehend verzeichneten Stoffen die angeführte Anzahl Mole enthält:

H_2S	$^1/_{1000\,000}$	H_2S	$^1/_{200\,000}$
HCN	$^1/_{1000\,000}$	HCN	$^1/_{20\,000\,000}$
$HgCl_2$	$^1/_{2000\,000}$	$HgCl_2$	$^1/_{2\,000\,000}$
CO	keine Lähmung	CO	sehr giftig
HCl	$^1/_{100\,000}$	HCl	$^1/_{3000}$
NH_4Cl	$^1/_{1000}$	NH_4Cl	$^1/_{200}$
HNO_3	$^1/_{250\,000}$	HNO_3	keine Lähmung
H_2SO_4	$^1/_{50\,000}$	H_2SO_4	keine Lähmung
$KClO_3$	$^1/_{40\,000}$	$KClO_3$	fast keine Lähmung (?)

Zum Schlusse wollen wir uns jetzt noch der Frage zuwenden, wie die Vergiftungserscheinungen der organischen und anorganischen Fermente zu erklären sind, einer Frage, die besonders durch die Untersuchungen von Loevenhart und Kastle ihrer Lösung näher gebracht worden ist[1]).

Die meisten Wirkungen von Giften auf die Enzymkatalyse können am einfachsten aufgefasst werden als eine chemische Bindung zwischen dem Enzym und dem betreffenden Gifte. Es ist nämlich bekannt, dass Eiweissstoffe (und zu diesen gehören die Enzyme) sich mit Säuren, Schwefelwasserstoff, Mercurisalzen usw. chemisch verbinden können, und, wie wir oben gesehen haben, verzögern alle diese Stoffe die Hämasekatalyse in hohem Masse. Ob auch die von Alkalisalzen mit oxydierenden Eigenschaften, wie z. B. $KClO_3$, verursachte Verzögerung ähnlich aufzufassen ist, bleibt vorläufig unsicher.

Die Giftwirkung bei den Metallsolen scheint auf die Bildung einer (praktisch) unlöslichen Schicht auf der Oberfläche des betreffenden Katalysators zurückgeführt werden zu müssen, und diese Schicht verdankt ihr

[1]) Amer. chem. Journ. **29**, 397, 563 (1903).

Entstehen einer Umsetzung zwischen dem Gifte und dem Metalle. So bedeckt sich z. B. bei der Vergiftung mit Schwefelwasserstoff der Katalysator mit einer äusserst dünnen Schicht von Platinsulfid, die die darunter liegende Platinschicht ihrer ferneren Wirksamkeit beraubt.

Vorläufig wollen wir hier unsere Betrachtungen über die Fermentwirkungen unterbrechen, doch wir werden, wie bereits betont, fernerhin noch mehrmals Gelegenheit finden, darauf zurückzukommen, bzw. für manche bereits kennen gelernte Erscheinung nachträglich die Erklärung zu bringen[1]).

---

[1]) Auf die verschiedenen Erklärungsversuche, die für die Enzymwirkungen im allgemeinen aufgestellt worden sind, können wir hier nicht näher eingehen. Eine erschöpfende Darstellung findet man u. a. bei Bredig, Elemente der chemischen Kinetik. Henri, Lois générales, siehe Note 8 auf Seite 27. Mellor, Chemical Statics and Dynamics. London, New-York und Bombay 1904. Seite 356ff. Siehe auch Jacques Loeb, Dynamics of living Matter, Seite 24. New-York 1906. Deutsch: Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen, Seite 49. Leipzig 1906.

Vierter Vortrag.

Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bisher haben wir uns nur mit dem Verlaufe der chemischen Reaktion bei konstanter Temperatur beschäftigt. Wir wollen jetzt die Frage beantworten: Welchen Einfluss übt die Temperatur aus auf die Geschwindigkeit, mit der chemische Vorgänge sich abspielen?

Die Erfahrung des täglichen Lebens weist darauf hin, dass Erhöhung der Temperatur eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat[1]): man denke z. B. an die schnell eintretende Zersetzung unserer Nahrungsmittel und an die schnell eintretende Verwesung von Leichen im Sommer oder in den Tropen usw., sowie an die Anwendung von Eis, wenn es gilt, die Geschwindigkeit derartiger Vorgänge herabzusetzen: Eispackung von Nahrungsmitteln, Benutzung von Eisbeuteln bei Entzündungen.

Gilt es, den Einfluss zu studieren, den die Temperatur auf irgend einen Vorgang ausübt, so lässt man die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen im Thermostaten verlaufen und bestimmt die zu jeder Temperatur gehörige Geschwindigkeitskonstante.

Von van't Hoff ist eine einfache Beziehung abgeleitet worden, die zwischen der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion und der Temperatur besteht, bei der sie verläuft, die Temperatur gerechnet in absoluten Graden, mit -273^0 als Nullpunkt.

Arrhenius hat festgestellt, dass diese Beziehung sich in vielen Fällen durch die folgende Formel darstellen lässt:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + \text{Konstanz.}$$

Hierin ist k die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung bei der absoluten Temperatur T, und A ist eine Konstante.

Bestimmt man von irgend einer Reaktion die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 bei zwei verschiedenen Temperaturen, T_1 und T_2, so erhält man zwei Gleichungen:

---

[1]) Die wenigen Ausnahmen von dieser Regel sind auf sekundäre Ursachen zurückzuführen. Vgl. Benson, Journ. physical Chemistry 8, 116 (1904); Thorpe, Journ. chem. Soc. 41, 287 (1882), sowie unsere Auseinandersetzungen auf Seite 42ff.

$$1.k_1 = -\frac{A}{T_1} + \text{Konstanz} \tag{1}$$

und:

$$1.k_2 = -\frac{A}{T_2} + \text{Konstanz}, \tag{2}$$

aus denen man die beiden unbekannten Werte A und Konstanz berechnen kann. Sind diese Werte bekannt, so lässt sich mittels der Gleichung:

$$1.k_3 = -\frac{A}{T_3} + \text{Konstanz}$$

die unbekannte Geschwindigkeitskonstante k_3 bei der Temperatur T_3 vorausberechnen, da in dieser Gleichung A und Konstanz bekannt sind.

Das nachstehende Beispiel, das den Einfluss behandelt, den die Temperatur auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat durch Natron ausübt, möge die Benutzung der Formeln erläutern.

Warder[1]) hatte diese Geschwindigkeit bei 7·2° zu 1·92, bei 34·0° zu 10·92 bestimmt. Es soll die Geschwindigkeit bei 30·4° berechnet werden.

Wir berechnen in erster Linie mittels der Gleichungen (1) und (2) den Wert von A und der Konstanten. Dann ergibt sich für 7·2°, d. i. nach der absoluten Temperaturskala $7{\cdot}2 + 273 = 280{\cdot}2°$:

$$1.1{\cdot}92 = -\frac{A}{280{\cdot}2} + \text{Konstanz}. \tag{1a}$$

In derselben Weise für 34·0°, d. i. $34{\cdot}0 + 273 = 307°$ nach der absoluten Skala:

$$1.10{\cdot}92 = -\frac{A}{307} + \text{Konstanz}. \tag{2a}$$

Aus den Gleichungen (1a) und (2a) berechnen wir nun die beiden unbekannten Werte A und Konstanz nach bekannten Methoden:

$$1.10{\cdot}92 - 1.1{\cdot}92 = \frac{A}{280{\cdot}2} - \frac{A}{307}. \tag{3}$$

Da wir zur grösseren Bequemlichkeit mit Briggschen Logarithmen arbeiten, müssen wir zur Umrechnung der natürlichen Logarithmen auf Briggsche das erste Glied der Gleichung (3) mit 2.3025 multiplizieren.

$$2{\cdot}3025\,(\log 10{\cdot}95 - \log 1{\cdot}92) = \frac{26{\cdot}8}{280{\cdot}3 \times 307}\,A,$$

$$2{\cdot}3025 \times 0{\cdot}75492 = \frac{26{\cdot}8}{86021}\,A,$$

$$A = 5579.$$

Setzen wir diesen Wert von A in Gleichung (2a) ein, so finden wir:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1365 (1881).

$$1.10{\cdot}92 = -\frac{5579}{307} + \text{Konstanz},$$

$$\text{Konstanz} = 18{\cdot}17 + 2{\cdot}392 = 20{\cdot}562.$$

Die Gleichung, die für alle Temperaturen die Geschwindigkeit der von Warder studierten Reaktion darstellt, nimmt somit folgende Form an:

$$1.k = -\frac{5579}{T} + 20{\cdot}562.$$

Für $30{\cdot}4^0$ ($T = 273 + 30{\cdot}4 = 303{\cdot}4$) berechnet man:

$$1.k = -\frac{5579}{303{\cdot}4} + 20{\cdot}562,$$

$$k = 8.82,$$

während der direkte Versuch für k den Wert 8.88 ergab.

Die nachstehende Tabelle zeigt, wie gut sich obige Formel zur Berechnung der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats bei verschiedenen Temperaturen eignet.

Temperatur	k (beobachtet)	k (berechnet)
$3{\cdot}6^0$	1·42	1·48
5·5	1·68	1·70
11·0	2·56	2·51
12·7	2·87	2·82
19·3	4·57	4·38
20·9	4·99	4·86
23·6	6·01	5·78
27·0	7·24	7·16
28·4	8·03	7·81
30·4	8·88	8·82
32·9	9·87	10·24
35·0	11·69	11·60
37·7	13·41	13·59

Es ist nun bei sehr vielen Reaktionen der Einfluss der Temperatur zwischen 0 und 200^0 untersucht worden. Dabei hat sich herausgestellt, dass bei mittleren Temperaturen durch eine Temperaturerhöhung von 10^0 die Reaktionsgeschwindigkeit etwa auf das Zwei- bis Dreifache ansteigt; bei sehr tiefen Temperaturen ist die Geschwindigkeitszunahme pro 10^0 grösser, bei hohen Temperaturen dagegen geringer[1]).

Handelt es sich also um die Feststellung der Geschwindigkeit, mit der eine Reaktion bei irgend einer Temperatur vor sich geht, so ist wegen des enormen Einflusses, den Temperaturänderungen ausüben, auf das Konstanthalten der Versuchstemperatur grosser Wert zu legen, und es er-

[1]) Vgl. z. B. Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 609 (1905).

klärt sich hieraus die Benutzung von Thermostaten, durch deren Verwendung grosse Temperaturänderungen ausgeschlossen werden (vgl. Seite 6).

Viele Vorgänge verlaufen unter den Verhältnissen, wie sie im täglichen Leben vorkommen, d. h. also bei Temperaturen zwischen 0 und 25°, sehr langsam, so langsam selbst, dass man die Umwandlung der Systeme, in denen sie sich vollziehen, mit den gewöhnlichen analytischen Hilfsmitteln nicht nachweisen kann.

Infolgedessen hat man dann in solchen Fällen geglaubt, dass die betreffende Umwandlung garnicht stattfinde; dass aber tatsächlich eine Reaktion stattfindet, deren Geschwindigkeit indes sehr gering ist, lässt sich nachweisen, indem man die Beobachtungszeit entsprechend verlängert. Die Mengen der umgewandelten Stoffe nehmen dann zu und fallen endlich in den Messbereich unserer analytischen Reaktionen.

Unsere Phosphorstreichhölzer verbrennen tatsächlich, wenn wir sie in der Schachtel aufbewahren. Die Geschwindigkeit, mit der der Verbrennungsvorgang verläuft, ist aber unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen eine so geringe, dass wir selbst nach sehr langer Zeit keine Änderung beobachten können. Erhöhen wir die Temperatur, indem wir die Streichhölzer einer rauhen Fläche entlang streichen, so steigt die Verbrennungsgeschwindigkeit infolge der lokalen Temperaturerhöhung, und es tritt endlich die schnelle Oxydation ein. Die Wärme, die sich bei diesem Prozesse entwickelt, erwärmt dann die angrenzenden Phosphorteilchen auf eine so hohe Temperatur, dass auch dort die Oxydationsgeschwindigkeit sehr gross wird: das Streichholz entzündet sich.

Gehen Vorgänge, die man zu analytischen Zwecken benutzen will, bei gewöhnlicher Temperatur zu langsam vor sich, so erhöht man einfach die Temperatur. So würde z. B. die Inversion von 9·5 g Rohrzucker durch $^1/_{40}$-norm. Salzsäure, wie sie bei der Zuckerbestimmungsmethode nach Soxhlet benutzt wird, bei Zimmertemperatur viele Tage in Anspruch nehmen. Man erwärmt die Reaktionsmasse auf 100° und erzielt in dieser Weise die völlige Inversion bereits innerhalb einer halben Stunde. Umgekehrt kann man die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Natrium und Salzsäure, die bei Zimmertemperatur enorm ist, durch Abkühlung auf — 80° dermassen herabsetzen, dass sie sich messend verfolgen lässt. [Dorn und Völlmer][1]).

Wie wir früher gesehen haben, können die Fermente viele chemische Reaktionen katalysieren. Welchen Einfluss übt nun die Temperatur bei derartigen Vorgängen aus?

[1]) Wied. Ann. N. F. **60**, 468 (1897). Siehe auch Pictet, Compt. rend. **115**, 814 (1892) und Dewar, Chem. News **84**, 281, 293 (1901).

Es besteht ein grosser Unterschied zwischen dem Einfluss der Temperatur auf rein chemische Reaktionen und zwischen der Beeinflussung solcher Vorgänge, bei denen Fermente eine Rolle spielen.

Während sich aus der Formel:

$$l.k = \text{Konstanz} - \frac{A}{T}$$

ergibt, dass bei einer Temperaturerhöhung, d. h. also beim Ansteigen des Wertes von T, der Wert von l.k, also auch k stets grösser werden wird[1]), ist dieses bei Reaktionen, an denen Fermente sich beteiligen, nicht der Fall. Wohl findet man dort ein Temperaturgebiet, in dem bei einer Er-

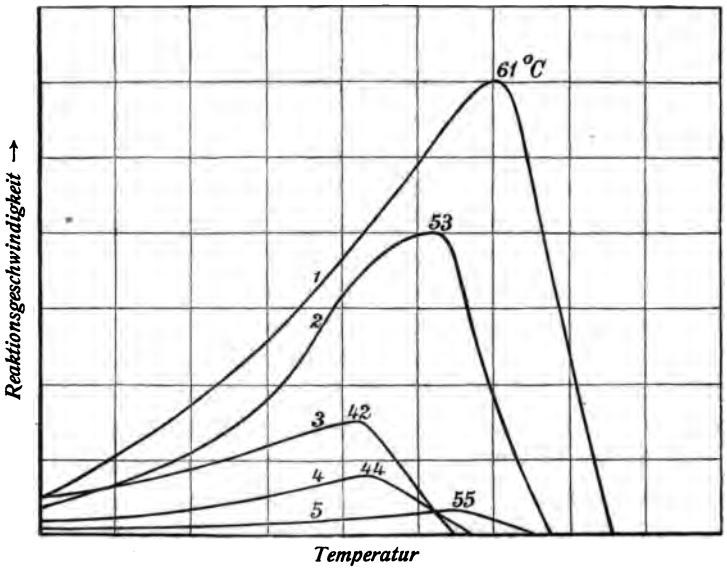


Fig. 10.

höhung der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt, und zwar bei mittleren Temperaturen um etwa 130 bis 300 Prozente pro 10^0 Temperaturerhöhung, indes ist diese Zunahme nicht eine unbegrenzte. Man erreicht eine Temperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit einen Maximalwert zeigt, d. h. also, dass bei weiterer Temperatursteigerung die betreffende Geschwindigkeit abnimmt. Wird die Temperatur weiter erhöht, so fällt die Geschwindigkeit endlich auf Null herab, d. h. die Reaktion findet nicht mehr statt[2]).

[1]) Umgekehrt wird k bei Temperaturerniedrigung stets kleiner werden. Ist $T = 0$, d. h. erreichen wir den absoluten Nullpunkt ($= -273^0$), so ist $l.k = -\infty$, also die Reaktionsgeschwindigkeit $k = 0$.

[2]) Die Temperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit ihr Maximum erreicht, wird von den Biologen meistens das Temperaturoptimum des betreffenden Vorgangs

Fig. 10 (Seite 41), in der die Abszissen Temperaturen, die Ordinaten Reaktionsgeschwindigkeiten angeben, stellt nach Beyerinck[1]) dieses Verhalten graphisch dar für die Wirkung der Indigoenzyme aus Indigofera leptostachya (Kurve 1), Polygonium tinctorium (Kurve 2), Phajus grandiflorus (Kurve 3), Saccharomyces sphaericus (Kurve 4) und Emulsin (Kurve 5) aus süssen Mandeln auf Indikan, das dabei in Indoxyl und Glucose zerlegt wird. Im allgemeinen findet man einen derartigen Verlauf der Kurven bei allen Fermenten wieder.

Die Temperatur der Maximalgeschwindigkeit ist nicht für jedes Ferment stets dieselbe, sondern hängt mit den Eigenschaften des Mediums, in dem das Ferment seine Wirkung ausübt, sowie mit der Vorgeschichte des Fermentes zusammen.

Fragen wir nach dem Grunde des Eintretens einer maximalen Geschwindigkeit, so lautet die Antwort, dass er in der Änderung zu suchen ist, der das Ferment an sich bei Erhöhung der Temperatur unterliegt, und die auf einer Verminderung seiner aktiven Masse beruht.

Erwärmt man z. B. eine wässerige Lösung von Salicin und Emulsin, so würde, falls das Ferment in seiner Wirkung konstant bliebe, die Reaktionsgeschwindigkeit gerade wie in dem Falle der Inversion des Rohrzuckers durch verdünnte Säuren mit steigender Temperatur stets zunehmen. Nun wird aber die Wirkung des Ferments zu gleicher Zeit geschwächt, und die Geschwindigkeit dieses Vorganges nimmt gleichfalls mit steigender Temperatur zu. Das Ergebnis dieser beiden gleichzeitigen Reaktionen ist durch eine Kurve darstellbar, die ein Maximum aufweist, wie sie der Versuch auch ergibt.

Von den beiden Reaktionen, deren Zusammenwirken diese Kurve liefert, besitzt eine jede für sich ihre Eigentümlichkeiten, die u. a. mit den Eigenschaften des Mediums zusammenhängen, in dem die Reaktion sich vollzieht. Es ist daher leicht einzusehen, dass die Maximalgeschwindigkeit für ein und dasselbe Ferment nicht immer bei derselben Temperatur auftreten kann[2]).

Auch die Fermentwirkung des Platins bei der Wasserstoffsuperoxydzersetzung folgt bei nicht zu hoher Temperatur denselben Gesetzen, wie die rein chemischen Reaktionen: der Temperatureinfluss lässt sich hier ebenfalls durch die van't Hoff-Arrheniussche Formel darstellen.

---

genannt, während sie unter Temperaturmaximum diejenige Temperatur verstehen, bei der die Reaktion nicht mehr stattfindet.

[1]) Verslagen der Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam 8, 572 (1900).

[2]) Vgl. über das Unwirksamwerden der Hämase Senter, Zeitschr. f. physik. Chemie 44, 292 (1903).

Diese Tatsache wird verständlich, wenn wir wissen, dass das Unwirksamwerden des kolloidalen Platins durch Erwärmen im Vergleich mit der grossen Geschwindigkeit der H_2O_2-Zersetzung so langsam vor sich geht, dass die aktive Masse des Platins während der Reaktion als konstant betrachtet werden kann. Wäre das kolloidale Platin so empfindlich gegen Temperaturerhöhung wie die Fermente, so würde man auch bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch dieses anorganische Ferment eine Maximalgeschwindigkeit finden.

Bei grösserer Temperatursteigerung erhält das Platinsol auch diese Empfindlichkeit, denn in der Tat haben die Untersuchungen von Ernst[1]) gezeigt, dass man bei stärkerem Erwärmen des kolloidalen Platins ebenfalls bei der Knallgaskatalyse eine Temperatur findet, bei der sich ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt.

Da im Tier- und Pflanzenorganismus zahlreiche chemische Umwandlungen stattfinden, liegt es auf der Hand, zu untersuchen, welchen Einfluss die Temperatur auf diese Prozesse und die damit in engem Zusammenhange stehende Entwicklung jener Organismen ausübt.

Die sich hier abspielenden Vorgänge sind natürlich viel komplizierterer Art als die in vitro stattfindenden, und infolgedessen wird das Auffinden der Gesetze, die diese Umsetzungen im Organismus beherrschen, bedeutende Schwierigkeiten mit sich bringen.

Betrachten wir in erster Linie die Untersuchungen, die bezweckten, den Einfluss der Temperatur auf die Entwicklungsgeschwindigkeit der Pflanzen klarzulegen[2]).

Bei den sich auf den Pflanzenorganismus beziehenden Versuchen, bei denen häufig die Zunahme der Länge gewisser Pflanzenteile in der Zeiteinheit als Mass für die Entwicklungsgeschwindigkeit gewählt wurde, stellte sich bald heraus, dass die Geschwindigkeit der Entwicklung, als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt, eine Kurve liefert, die derjenigen analog ist, die wir bei den Fermentwirkungen kennen gelernt haben; d. h. also, die Entwicklungsgeschwindigkeit nimmt zunächst mit steigender Temperatur zu, geht durch ein Maximum, um dann auf Null herabzufallen. Auch hier ändert sich die Temperatur der Maximalgeschwindigkeit, und zwar ist sie für jede Pflanzengattung eine verschiedene.

Häufig findet man in der botanischen Literatur eine untere Temperaturgrenze angegeben, bei der das Wachsen der Pflanzen plötzlich

[1]) Siehe Fussnote 1, Seite 30.

[2]) Literaturangabe findet sich u. a. bei A. B. Frank, Die Krankheiten der Pflanzen, Breslau 1895, Trewendt, Seite 216.

aufhören soll. Ausserdem wird darauf hingewiesen, dass das Absterben erst bei einer um einige Grade tiefer liegenden Temperatur stattfindet.

Nach dem, was wir im allgemeinen über den Verlauf von Reaktionen bei niederen Temperaturen wissen, scheint mir kein Grund vorhanden, das Bestehen einer Temperaturgrenze anzunehmen, bei der das Wachstum plötzlich aufhört. Vielmehr wird es sich auch hier um eine nur sehr geringe Geschwindigkeit des betreffenden Vorgangs handeln, die erst durch Beobachtungen zu entsprechend weit auseinander liegenden Zeitpunkten gemessen werden könnte.

Das in der älteren Literatur vorhandene Zahlenmaterial über den Einfluss der Temperatur auf die Entwicklung der Pflanzen ist im allgemeinen nicht scharf definiert; die Temperaturen, bei denen die Beobachtungen angestellt wurden, zeigen beträchtliche Schwankungen. Da nun schon ein flüchtiger Überblick zeigt, dass auch hier Temperaturänderungen grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit ausüben, besonders in dem Temperaturgebiet, das für die normaliter in der Natur herrschenden Verhältnisse in Betracht kommt, lässt sich leicht einsehen, dass das in dieser Weise gewonnene Material mit grossen Fehlern behaftet ist und sich zu weiteren Betrachtungen nicht eignet.

In vielen Fällen lässt sich dennoch ein etwa gleich grosser Einfluss der Temperatur bei Lebensprozessen wie bei einfachen chemischen Reaktionen nachweisen.

So hat Clausen[1]) Messungen ausgeführt über den Einfluss der Temperatur auf die Kohlendioxydabgabe (Respiration) von Lupinenkeimlingen, Weizenkeimlingen und Syringablüten. Die Temperaturschwankungen bei diesen Versuchen waren im äussersten Falle nur 0·2°. Seine Versuchsergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst, in der die Zahlen in der zweiten, dritten und vierten Kolumne die von den betreffenden Pflanzen (100 g) pro Stunde ausgeatmete Kohlendioxydmenge in Milligrammen angeben.

Temperatur	Lupinenkeimlinge	Weizenkeimlinge	Syringablüten
0°	7·27	10·14	11·60
5	13·86	18·78	19·93
10	18·11	28·95	30·00
15	34·37	45·10	48·45
20	43·55	61·80	78·85
25	58·76	86·92	93·30
30	85·00	100·76	108·00
35	100·00	108·12	146·76
40	115·90	109·90	176·10

[1]) Landwirtschaftl. Jahrb. 19, 893 (1890), wo sich auch Literaturangabe findet.

Temperatur	Lupinenkeimlinge	Weizenkeimlinge	Syringablüten
45	104·45	95·76	164·10
50	46·20	63·90	152·80
55	17·70	10·65	44·00

Wir sehen, dass von sämtlichen Untersuchungsobjekten schon bei 0° eine nicht unbeträchtliche Menge Kohlendioxyd abgegeben wird, ja es muss unterhalb 0° noch eine Atmung stattfinden, „und es kann wohl kaum ein Zweifel darüber herrschen, dass diese erst mit dem Gefrieren der Pflanzen erlischt".

Die Tabelle sagt ferner aus, dass auch hier die Geschwindigkeit einen Maximalwert erreicht, um bei weiterer Temperaturerhöhung wieder abzunehmen.

Betrachten wir die Zunahme der Geschwindigkeit in dem Intervall 0—25°, so finden wir, dass die ausgeatmete Menge Kohlendioxyd in allen Fällen bei 10° Temperaturerhöhung etwa auf das 2.5-fache ansteigt. Es ist diese Zunahme also von derselben Grösse, wie die Geschwindigkeitszunahme bei einfachen chemischen Reaktionen. (Vgl. Seite 39.)

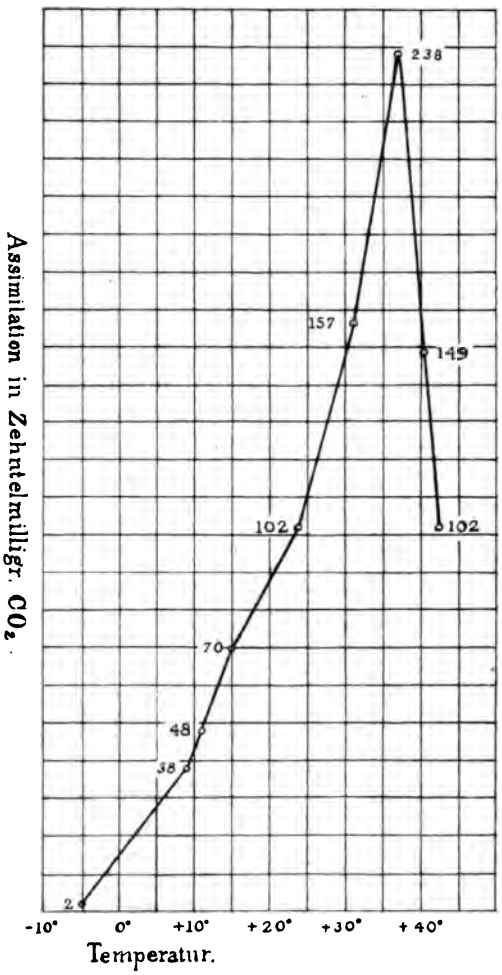


Fig. 11.

Besonders wertvoll sind für uns die sehr exakten Bestimmungen von Gabrielle L. C. Matthaei über die Abhängigkeit der Kohlendioxydassimilation von der Temperatur bei den Blättern von Kirschlorbeer (Prunus laurocerasus var. rotundifolia[1]). Ist genügend Kohlen-

[1]) Transact. Philos. Soc., London, Series B. **197**, 47 (1904). Siehe auch Blackman und Matthaei, Proc. Royal. Soc. **76**, B, 402 (1905).

dioxyd vorhanden, und ist die Lichtintensität eine genügende, so gibt es für jede Temperatur ein Maximum der Kohlendioxydmenge, die in der Zeiteinheit assimiliert werden kann.

Trägt man die von einem Blatte von 50 qcm pro Stunde assimilierten Kohlendioxydmengen als Ordinaten, die zugehörigen Temperaturen als Abszissen in einem rechtwinkligen Koordinatensystem ein, so entsteht die in Fig. 11 (Seite 45) wiedergegebene Kurve. Dieser Kurve entspricht nachstehende Tabelle.

Temperatur	Assimilierte Menge CO_2 in mg	Verhältnis der assim. Menge für 10° Temperaturerhöhung
0°	1·75	
		2·40
10	4·2	
		2·12
20	8·9	
		1·76
30	15·7	
		1·81
37	23·8	

Die dritte Kolumne zeigt, dass bei mittleren Temperaturen die Geschwindigkeit der Assimilation bei 10° Temperaturerhöhung auf das Zwei- bis Dreifache ansteigt. Bei höheren Temperaturen nimmt das Verhältnis zweier um 10° auseinanderliegender Assimilationsgeschwindigkeiten ab (vgl. Seite 39). Berechnet man aus den Beobachtungen bei niederen Temperaturen (— 6 bis 0°) das Geschwindigkeitsverhältnis für eine Temperaturabnahme von 10°, so findet man dasselbe ganz ausserordentlich gross, nämlich zu 28·7, d. h. also, dass die Assimilation bei — 6° 28·7 mal so gering ist, als bei + 4°. Hieraus ersehen wir, welchen enorm hemmenden Einfluss eine tiefe Temperatur auf den Assimilationsvorgang ausübt[1]).

In grossen Zügen findet man dasselbe Bild wieder bei der Askosporenbildung der Hefe, bei der Generationsdauer der Hefe und der Keimung der Samen der Gerste, des Buchweizens, der Gartenkresse und des Mohns[2]), doch dürfte auch hier unsere auf Seite 44 gemachte Bemerkung über die experimentellen Fehler gelten, die dadurch hervorgingen, dass die Temperatur nicht völlig konstant gehalten wurde.

Aber nicht allein auf botanischem Gebiete ist die genannte van't Hoff-Arrheniussche Temperaturregel gültig. Es wird sich zeigen, dass sie auch Erscheinungen des animalischen Lebens beherrscht.

---

[1]) Vgl. Aristides Kanitz, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 689 (1905). Die Arbeit desselben Autors im Biolog. Zentralblatt **27**, 1 (1907) konnte leider nicht mehr berücksichtigt werden.

[2]) Herzog, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 820 (1905), wo sich Literaturangabe findet.

Oscar Hertwig[1]) hat ausgedehnte Studien ausgeführt zur Feststellung des Einflusses der Temperatur auf die Entwicklungsgeschwindigkeit der Eier von Rana fusca und Rana esculenta.

Obwohl auch bei diesen Versuchen die Temperatur nicht völlig konstant gehalten wurde, so waren die Schwankungen derselben doch nicht sehr gross, so dass das von Hertwig erhaltene Zahlenmaterial sich wohl zur näheren quantitativen Betrachtung eignet.

In Fig. 12 ist die Entwicklungsgeschwindigkeit von Froscheiern als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt.

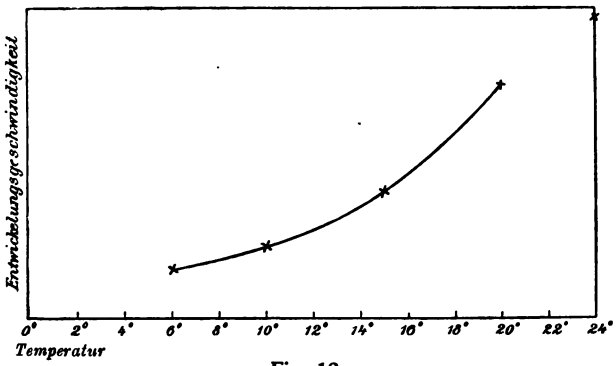


Fig. 12.

Hertwig mass die Zeiten, in denen bei verschiedenen Temperaturen das nämliche Entwicklungsstadium erreicht wurde. Diese Zeiten sind der Entwicklungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional.

Auf den Ordinaten unserer Kurve sind die Zeiten (Tage), auf den Abszissen die Temperaturen angegeben. Die Untersuchung umfasst das Temperaturintervall 6—24°.

Wie die Kurve in Fig. 12 entstanden ist, lässt sich den folgenden Tabellen entnehmen:

Stadium I der Entwicklung wurde erreicht:				Entwicklungsgeschwindigkeit
Bei	6°	in 4·75	Tagen	1
„	10	„ 3·16	„	1·5
„	15	„ 2	„	2·4
„	20	„ 1·2	„	3·9
„	24	„ 1	„	4·75

Setzen wir die Geschwindigkeit bei 6° gleich eins, so ist sie bei 10° gleich $\frac{4{\cdot}75}{3{\cdot}16} . 1 = 1{\cdot}5$; bei 15° gleich $\frac{4{\cdot}75}{2} . 1 = 2{\cdot}4$ usw. In dieser Weise sind die Zahlen in der dritten Kolumne entstanden.

[1]) Archiv f. mikrosk. Anatomie und Entwicklungsgeschichte 51, 319 (1898).

Stadium II der Entwicklung wurde erreicht:

	Entwicklungsgeschwindigkeit
Bei 6° in 7 Tagen	1
„ 10 „ 5 „	1·4
„ 15 „ 3 „	2·3
„ 20 „ 1·6 „	4·4
„ 24 „ 1·25 „	5·6

Es lassen sich nun für die verschiedenen (7) untersuchten Stadien derartige Übersichten aufstellen, bei denen jedesmal die Entwicklungsgeschwindigkeit bei 6° gleich 1 gesetzt wird. In dieser Weise entsteht die folgende Tabelle:

Temperatur	I	II	III	IV	V	VI	VII	Mittel
6°	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0
10	1·5	1·4	1·4	1·5	1·6	1·6	1·8	1·5
15	2·4	2·3	2·25	2·4	2·8	3·0	3·5	2·6
20	3·9	4·4	4·5	4·6	5·3	5·5	6·0	(4·9)
24	4·95	5·6	6·0	6·0	7·0	7·0	7·5	(6·3)

Die Kurve in Fig. 12 ist nun mittels der Zahlen der letzten Kolumne konstruiert worden. Die Tatsache, dass die erhaltenen Werte der Horizontalreihen (besonders derjenigen unterhalb 20°) nicht sehr grosse Unterschiede aufweisen — sie beruhen teilweise auf Temperaturschwankungen, — macht die Berechnung einer Mittelzahl nicht zu illusorisch. Auch hier hat eine Temperaturerhöhung von 10° etwa eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Geschwindigkeit zur Folge, m. a. W., es existiert auch hier ein Temperatureinfluss von der nämlichen Grössenordnung wie bei einfachen chemischen Reaktionen.

Was Hertwig selbst von der Fortführung der Untersuchung in der angegebenen Richtung meint, zeigt sich wohl am deutlichsten in seinen Worten: „ich behalte mir vor, am Ei der Echinodermen, welches ich für derartige Untersuchungen am geeignetsten halte, die hier angeregten Fragen durch zweckmässige Experimente einer genaueren Prüfung zu unterziehen und dann auch zu versuchen, inwieweit das ganze Thema einer strengen mathematischen Behandlung zugänglich ist."

Diesen Versuchen lassen sich zahlreiche andere an die Seite stellen, die zu demselben Ergebnisse führen. Ich nenne hier die Versuche von Peter[1]) über die Entwicklung befruchteter Seeigeleier (Echinus microtuberculatus und Sphaerechinus granularis), in denen das Geschwindigkeitsverhältnis für 10° Temperaturerhöhung zu 2·1 gefunden wurde[2]), ferner

[1]) Vgl. Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie 11, 528 (1905).

[2]) Siehe auch über die Entwicklung von Fischeiern Literaturangaben bei Herzog, Zeitschr. f. Elektrochemie 11, 822 (1905). Über den Temperatureinfluss auf die Metamorphose von Insekten, Merrifield, Proceedings of the entomologic Soc. of London. 4. Dez. 1889. Seite LX.

Hugo Schulzes[1]) Messungen über die Kohlendioxydproduktion des Frosches (Rana esculenta) bei verschiedenen Temperaturen und diejenigen Pflügers[2]), der Kaninchen als Versuchstiere benutzte.

Auf Jacques Loebs Anregung studierte Snyder[3]) den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Herzschlages und benutzte dazu Streifen des Ventrikels der kalifornischen Schildkröte.

Die nachstehende Tabelle gibt uns ein Bild von den erhaltenen Resultaten. In der ersten Kolumne findet man das „Alter" des betreffenden Objektes. Nur gleichaltrige Objekte sind unter sich vergleichbar. Die anderen Kolumnen enthalten die mittleren Geschwindigkeiten des Herzschlages bei den angegebenen Temperaturen.

Alter in Minuten	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
5	—	5·5	9·5	10·0	21·2	29·0	48·0	58·8	48·0
10	1·0	5·5	8·0	10·0	22·5	27·0	46·0	51·0	44·0
15	0·8	5·5	7·7	10·0	18·5	26·0	44·0	16·0	38·0
20	0·6	6·0	7·6	9·8	17·7	20·0	27·6	11·0	32·0
30	0·8	6·0	7·0	9·0	15·0	19·0	27·6	9·1	17·0
40	0·6	—	7·2	9·5	15·5	14·2	—	8·2	—
50	0·7	—	7·2	9·7	14·7	11·0	19·0	6·1	—
60	0·5	6·0	6·8	9·0	14·0	9·0	20·0	4·6	—

Auch hier existiert wieder eine Temperatur, bei der die Geschwindigkeit ein Maximum erreicht.

Berechnet man aus diesen und ähnlichen Versuchsreihen, die Snyder angestellt hat, das Geschwindigkeitsverhältnis für Temperaturen, die um je 10° auseinander liegen, so findet man:

				Geschwindigkeitsverhältnis					Geschwindigkeitsverhältnis
Von	0°	bis	10°	10·2	Von	17·5°	bis	27·5°	2·4
„	2·5	„	12·5	4·6	„	20	„	30	1·9
„	5	„	15	3·5	„	22·5	„	32·5	1·9
„	7·5	„	17·5	3·5	„	25	„	35	1·4
„	10	„	20	2·2	„	27·5	„	37·5	0·9
„	12·5	„	22·5	2·0	„	30	„	40	1·0
„	15	„	25	2·1					

Bei der Besprechung dieser Ergebnisse sagt der Autor: „the most remarkable thing about this table is that the quotients which approach most nearly the numbers found to be true in the case of purely chemical

[1]) Pflügers Archiv **14**, 90 (1877).

[2]) Ibid. **18**, 355 (1878).

[3]) University of California Publications, Physiology **2**, 125 (1905). Die Arbeit von Th. C. Burnett, Journal biological Chemistry **2**, 195 (1906) konnte leider nicht mehr berücksichtigt werden.

reactionvelocities, are in the neighbourhood of the more ordinary temperatures. The quotients which vary most from the chemical velocity quotient are those at the extreme ends of the series".

Im Gegensatz zu dieser Erörterung möchte ich betonen, dass wir hier, ebenso wie bei der Assimilationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds (Seite 46) das nämliche, allgemeine Ergebnis hervortreten sehen, das auch bei rein chemischen Reaktionen gefunden wurde: bei niederen Temperaturen ist das Verhältnis zweier um 10^0 auseinander liegender Geschwindigkeiten ausserordentlich gross, bei höheren Temperaturen nimmt es ab. Wie bei der Assimilation des Kohlendioxyds, so wirkt auch hier eine tiefe Temperatur stark hemmend auf den untersuchten Lebensvorgang.

Auch bei den noch in vieler Hinsicht äusserst dunklen Wirkungen der Toxine und Antitoxine, der Präzipitine (Agglutinine) und der Hämolysine, die, wie Ihnen bekannt sein dürfte, für die Immunochemie von grösster Bedeutung sind, scheint sich der nämliche Temperatureinfluss geltend zu machen, und lässt sich auch die Formel von Seite 37 anwenden, wie ich den Messungen von von Horn[1]) und denen von Madsen, Walbum und Noguchi[2]) entnehme.

Ohne weiter auf diese Erscheinungen einzugehen, möchte ich doch nachdrücklich betonen, dass die in diesem Vortrag erörterten Gesetzmässigkeiten für den Biologen von hoher Bedeutung sind, da sie, wie auch Blackman[3]) in einer sehr wichtigen Arbeit kürzlich zeigte, neue Wege in noch nicht erforschte Gebiete zu eröffnen und, was nicht weniger wichtig sein dürfte, falsche Auffassungen über bekannte Erscheinungen zu beseitigen imstande sind[4]).

Die nachstehende Tabelle gibt Ihnen eine Übersicht über den Temperatureinfluss auf Reaktionsgeschwindigkeiten; nur diejenigen Versuchsresultate sind aufgenommen worden, bei denen die Temperaturregulierung die nötige Beachtung gefunden hat.

Von hervorragender Wichtigkeit ist die Beantwortung der Frage, welchen Einfluss die Temperatur auf die Wirkungsgeschwindigkeit von Giften (bzw. Arzneimitteln) ausübt; die bedeutenden experimentellen Schwierigkeiten, die sich hier der exakten Forschung in den Weg stellen, sind indessen noch keineswegs überwunden worden, auch fehlt bisher jegliche Anwendung physikalisch-chemischer Prinzipien.

---

[1]) Inauguraldissertation. Würzburg 1903.

[2]) Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandl. 1904, Seite 425.

[3]) Annals of Botany 9, 282 (1905).

[4]) Vgl. auch Aristides Kanitz, Biologisches Zentralblatt 27, 1 (1907). Diese Arbeit konnte leider nicht mehr im Texte berücksichtigt werden.

Einfluss der Temperatur auf die Reakionsgeschwindigkeit.

Reaktion	Temperatur-intervall	Geschwindigkeitsverhältnis für 10° Temperaturerhöhung
A. Rein chemische Vorgänge[1])	0—100°	3—2
B. Fermentative Vorgänge[2])		
1. Invertin und Rohrzucker[3])	20—50	1·4
2. Diastase und Rohrzucker[4])	40—50	1·6
3. Emulsin und Salicin[5])	0—30	2·4
4. Maltase und Maltose[6])	—	1·9
5. Lipase und Äthylbutyrat[7])	10—20	1·3
6. Lipase und Monobutyrin[8])	20—25	1·6
7. Pepsinwirkung[9])	19—30	2·3
8. Trypsinwirkung[9])	19—30	2·9
9. Papayotinwirkung[9])	19—30	2·0
10. Urease und Harnstoff[10])	20—30	1·4
11. Zymase und Dextrose[11])	15—25	2·8
12. Hämase und Hydroperoxyd[12])	0—10	1·5
13. Kolloidales Platin und Hydroperoxyd[13])	—	1·7
14. Labwirkung[14])	30—40	3·2
C. Biologische Vorgänge.		
1. Respiration der Pflanzen[15])	0—40	3—2
2. Assimilation des Kohlendioxyds[16])	0—40	2·4—1·8
3. Entwicklung von Froscheiern[17])	0—24	3—2
4. Entwicklung von Seeigeleiern[18])	14—25	2·1
5. Geschwindigkeit des Herzschlags der kalifornischen Schildkröte[19])	5—32	3·5—1·9
6. Toxin- und Antitoxinwirkungen[20])	13—25	2
7. Präzipitin und Hämolysinwirkungen[21])	10—30	2

[1]) Eine ausführliche Übersicht über den Temperatureinfluss auf rein chemische Reaktionen findet man bei van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, S. 129, Leipzig 1896, und van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie I, 225, Braunschweig 1901. Vgl. auch Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 603 (1905).

[2]) Vgl. auch Herzog, Chemisches Geschehen im Organismus. Habilitationsschrift. Heidelberg 1905, Seite 48. Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei den meisten fermentativen Prozessen konnte nur in erster Annäherung stattfinden, da das Gesetz, das den Reaktionsverlauf in den meisten Fällen regelt, noch nicht genügend erforscht ist. Auch Jost, Sammelreferat, Biolog. Zentralbl. **25**, 225 (1906).

[3]) O'Sullivan und Thompson, Journ. chem. Soc. **57**, 834 (1890).

[4]) Tammann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 323 (1892).

[5]) Tammann, ibid.

[6]) Lintner und Kröber, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1050 (1895).

[7]) Kastle und Loevenhart, Amer. chem. Journ. **24**, 501 (1900).

[8]) Hanriot und Cannes, Soc. de Biol. **49**, 125 (1897).

[9]) Herzog, loc. cit. Seite 45.

[10]) Miquel, Etude sur la fermentation ammoniacale. Paris.

[11]) Herzog, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 160 (1903). Aberson, Recueil des Travaux chim. des Pays-Bas et de la Belgique **22**, 78 (1903).

[12]) Senter, vgl. Seite 28. [13]) Bredig, vgl. Seite 30.

[14]) Fued, Hofmeisters Beiträge **2**, 169 (1902). [15]) Vgl. Seite 44.

[16]) Vgl. Seite 45. [17]) Vgl. Seite 47. [18]) Vgl. Seite 48.

[19]) Vgl. Seite 49. [20]) Vgl. Seite 50. [21]) Vgl. Seite 50.

Die ersten Beobachtungen in dieser Richtung haben wir Alexander von Humboldt[1]) zu verdanken. Denn schon dieser Altmeister der Biologie fand, dass die Wärme die Wirkung reaktionsfähiger Stoffe, der „oxygenierten Kochsalzsäure", des Opiums und des Alkohols, nicht minder der geschwefelten Alkalien erhöht. Die Versuche wurden damals an elementaren Organen, Herzen und motorischen Nerven, angestellt.

Auch Kunde[2]), Hermann[3]) und Kronecker[4]) beschäftigten sich mit derselben Frage, und Cl. Bernard[5]) gab an, dass selbst die intensivsten Gifte bei abgekühlten Fröschen langsam wirken, aber umso schneller, je höher die Temperatur ist.

Auch die späteren Untersuchungen von Luchsinger[6]), Brunton[7]), Stokvis[8]) und Saint Hilaire[9]), der dieses Thema unter Richets Leitung bearbeitete, haben nur gezeigt, wie mühsam sich das gesteckte Ziel erreichen lässt.

Es ist deshalb so schwierig, den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit, mit der chemische Agenzien auf den tierischen Organismus wirken, messend zu verfolgen, weil beim Zustandekommen dieser Wirkung verschiedene Prozesse eine Rolle spielen.

Es ändert sich ja gleichfalls die Resorptionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, während auch die Reizbarkeit des Organismus und der Organe in hohem Masse von der Temperatur abhängig ist.

Der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Giftwirkung, die durch die Messung zu unserer Kenntnis gelangt, ist somit die Superposition der Temperatureinflüsse auf verschiedene Vorgänge, die sich nur äusserst schwer in ihre Summanden zerlegen lassen.

Während nun Richet[10]) der Meinung ist, dass die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit zwischen einem Organ, bzw. Organelemente, und irgend einem Gifte bei verschiedenen Temperaturen ausschliesslich durch die Temperatur bedingt wird, hat Stokvis[11]) nachgewiesen, dass auch der Reizbarkeit des betreffenden Organs dabei eine wichtige Rolle zukommt.

---

[1]) Über die gereizte Muskel- und Nervenfaser 2, 218 (1797).

[2]) Verhandlungen der physik.-mediz. Gesellschaft in Würzburg 1857, Seite 157. Virchows Archiv 18, 357 (1860).

[3]) du Bois-Reymonds Archiv für Anatomie und Physiologie 1867, Seite 64.

[4]) Ibid. 1881, Seite 357.

[5]) Leçons sur les anesthétiques et sur l'asphyxie, Paris 1875, Seite 132.

[6]) Physiol. Studien. Thermisch-toxikologische Untersuchungen. Leipzig 1882.

[7]) Handbuch der allgem. Therapie und Pharmakologie, Leipzig 1893, Seite 48.

[8]) Feestbundel voor Donders, Amsterdam 1888, Seite 465.

[9]) Thèse, Paris 1888.

[10]) Bulletin de la Société de Biologie, 18. April 1885. [11]) Loc. cit.

Indem man nämlich bei niederer Temperatur die Menge des Giftes, der durch die Temperaturerniedrigung herabgesetzten Reizbarkeit des betreffenden Organs entsprechend, erhöht, lässt sich unter diesen Verhältnissen dieselbe Geschwindigkeit wie bei höherer Temperatur erzielen.

Wir werden später die bakterientötende Wirkung verschiedener Desinfektionsmittel näher erörtern, weisen jedoch bereits an dieser Stelle darauf hin, dass auch dort ein sehr grosser Temperatureinfluss auf die Wirkungsgeschwindigkeit festgestellt werden konnte. Besonders Heider[1]) hat die Frage mehr quantitativ studiert, nachdem schon Koch[2]), Nocht[3]), Henle[4]) und Pane[5]) Beobachtungen in dieser Richtung angestellt hatten.

So fand Heider z. B., dass Milzbrandporen, die, nachdem man sie während 36 Tagen bei Zimmertemperatur der Wirkung einer 5%igen Carbolsäurelösung ausgesetzt hatte, noch nicht abgetötet waren, bereits nach drei Minuten entwicklungsunfähig wurden, als die Temperatur auf 75° erhöht wurde[6]).

Der Nutzen, den ein eingehendes Studium des Einflusses der Temperatur auf die Wirkungsgeschwindigkeit verschiedener Stoffe, die in der Pharmakotherapie zur Verwendung kommen, für die Praxis haben kann, ergibt sich aufs deutlichste, wenn man überlegt, dass z. B. in dem fiebernden Organismus die darin stattfindenden Reaktionen mit grösserer Geschwindigkeit verlaufen als im normalen, dass also nur dann eine gleiche Geschwindigkeit zu erwarten ist[7]), wenn man, die Temperaturerhöhung in Betracht ziehend, die Konzentration des Arzneimittels, das dem Organismus zugeführt wird, in entsprechender Weise herabsetzt.

Hier eröffnet sich somit für die Pharmakotherapie ein ausgedehntes Forschungsgebiet, in das die oben erörterten physikalisch-chemischen Untersuchungen den Weg zeigen können[8]).

---

[1]) Archiv für Hygiene **15**, 341 (1892).

[2]) Über Desinfektion, Mitteilungen aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **1**, (1881).

[3]) Zeitschr. für Hygiene **7** (1889).

[4]) Archiv für Hygiene **11**, 188 (1889).

[5]) Atti della R. Accademia medica di Roma (2) **5** (1890).

[6]) Durch einen besonderen Versuch war nachgewiesen worden, dass eine Temperaturerhöhung auf 75° den Organismen nicht schadete, wenn sie sich in reinem Wasser befanden.

[7]) In welcher Weise der Wirkungseffekt mit dieser Geschwindigkeit zusammenhängt, ist eine Frage für sich, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Vgl. E. Juckuff, Versuche zur Auffindung eines Dosierungsgesetzes. Leipzig 1895.

[8]) Vgl. Stokvis, Atti dell' XI Congresso medico internazionale, Roma 1894, p. 354.

Fünfter Vortrag.

Das Gleichgewicht.

Zwei Kategorien von Erscheinungen werden von dem Massenwirkungsgesetze beherrscht: erstens die Reaktionsgeschwindigkeit, zweitens das Gleichgewicht, das sich nach Ablauf der Reaktion einstellt.

Bei der Besprechung des sehr ausgedehnten Gebietes der Gleichgewichtserscheinungen wollen wir hauptsächlich diejenigen Erscheinungen näher betrachten, die durch ihren direkten oder indirekten Zusammenhang mit physiologischen oder biologischen Problemen wohl an erster Stelle Ihr Interesse beanspruchen dürften. Es ist aber des besseren Verständnisses halber doch wohl notwendig, die Behandlung einiger mehr rein physikalisch-chemischer Probleme vorauszuschicken.

Bringt man eine Anzahl Stoffe, die in Wechselwirkung treten können, miteinander in Berührung, so wird eine Reaktion stattfinden, die nach einer gewissen Zeit (praktisch) zum Stillstand kommen wird: das System befindet sich dann im chemischen Gleichgewicht.

Mit welcher Geschwindigkeit dieser Gleichgewichtszustand erreicht wird, hängt mit der Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion zusammen, also mit der Temperatur und dem Medium, in dem die Reaktion stattfindet.

Vermischen wir z. B. bei einer gewissen Temperatur äquivalente Mengen Essigsäure und Äthylalkohol, so tritt eine Reaktion ein, die nach der Gleichung:

$$\underset{\text{(Essigsäure)}}{CH_3COOH} + \underset{\text{(Äthylalkohol)}}{C_2H_5OH} = \underset{\text{(Äthylacetat)}}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{\text{(Wasser)}}{H_2O}$$

vor sich geht. Die Reaktion verläuft in der Richtung von links nach rechts.

Bringen wir aber Äthylacetat und Wasser in äquivalenten Mengen zusammen, so bilden sich Äthylalkohol und Essigsäure, mit anderen Worten, es verläuft dann die obige Reaktion von rechts nach links.

Weder in dem ersten, noch in dem zweiten Falle verlaufen die Reaktionen vollständig: bevor die vorhandenen Mengen Essigsäure und Äthylalkohol, bzw. Ester und Wasser sich vollständig miteinander umgesetzt haben, macht die Reaktion Halt. Es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, den wir mit van't Hoff durch folgendes Symbol darstellen:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O. \qquad (1)$$

Das System, das sich zur linken Seite des $\rightleftarrows$ Zeichens befindet, wollen wir fortan das erste nennen, das auf der rechten Seite das zweite.

Eine Reaktion wie die obige, die sowohl von links nach rechts, wie im umgekehrten Sinne verlaufen kann, nennen wir eine umkehrbare oder reversible Reaktion.

Wie sich übrigens aus der Gleichung (1) ergibt, sind, nachdem das Gleichgewicht eingetreten ist, die vier Stoffe, die miteinander reagieren, im Reaktionsgemisch vorhanden. Das Charakteristische eines derartigen Gleichgewichtszustandes liegt nun in der Tatsache, dass er stets der nämliche ist (wir setzen bei unseren Betrachtungen immer voraus, dass die äusseren Verhältnisse der reagierenden Systeme, wie Druck und Temperatur, konstant sind), von welcher Seite aus derselbe auch erreicht wird. Mit anderen Worten: es ist einerlei, ob wir 1 Mol Essigsäure und 1 Mol Äthylalkohol oder 1 Mol Äthylacetat und 1 Mol Wasser zusammenbringen, der erreichte Gleichgewichtszustand ist in beiden Fällen vollkommen der gleiche.

Der hier beschriebene Fall bildet nun von Reaktionen zwischen verschiedenen Stoffen keineswegs eine Ausnahme.

Im Gegenteil, man kann den Satz aussprechen, dass prinzipiell alle Reaktionen umkehrbar sind.

Wir werden später sehen, dass ein Gleichgewicht sich unter gewissen Verhältnissen nach einer bestimmten Seite verschieben kann, d. h., dass unter gewissen Verhältnissen das erste oder das zweite System dermassen in den Vordergrund treten kann, dass die Gegenwart des anderen Systems sich mit unseren analytischen Hilfsmitteln nicht mehr nachweisen lässt. Dann macht die betreffende Reaktion nicht mehr den Eindruck einer Gleichgewichtsreaktion, sondern scheint sich vollständig nach einer Seite vollzogen zu haben.

Bringt man z. B. Schwefelsäure (H_2SO_4) mit Natron (NaOH) zusammen, so findet scheinbar eine vollständige Umsetzung zu schwefelsaurem Natrium (Na_2SO_4) und Wasser (H_2O) statt, und der umgekehrte Vorgang, bei dem schwefelsaures Natrium durch Wasser zu Natron und Schwefelsäure umgewandelt wird, scheint nicht einzutreten. Es führt indes eine Anzahl Gründe zur Annahme, dass letztgenannter Vorgang tatsächlich stattfindet, so dass also nach Ablauf der Reaktion Schwefelsäure, Natron, schwefelsaures Natrium und Wasser im Reaktionsgemisch vorhanden sind. Nur sind die vorhandenen Mengen Schwefelsäure und Natron so gering, dass sich dieselben dem Nachweise mit den uns zu Gebote stehenden analytischen Mitteln entziehen. In dem Masse, wie die Empfindlichkeit unserer analytischen Hilfsmittel wächst, steigt auch die Zahl bekannter Gleichgewichtsreaktionen.

Die Überlegung, dass die durch die Gleichung (1) wiedergegebene Umwandlung dadurch zustande kommt, dass zwei Reaktionen gleichzeitig, aber in entgegengesetzter Richtung verlaufen, zeigt uns den Weg zur scharfen Definierung des Gleichgewichtszustandes.

Wir wollen dabei die Bildung des Äthylacetats aus Essigsäure und Äthylalkohol als Beispiel wählen.

Betrachten wir in erster Linie den Vorgang:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O, \quad (2)$$

so lässt sich aussagen, dass nur dort die Umwandlung zwischen Essigsäure- und Alkoholmolekeln zustande kommen kann, wo diese Molekeln zusammentreffen.

Die Zahl der Zusammenstösse dieser Molekeln in der Zeiteinheit ist offenbar der Konzentration der Säure ($C_{Säure}$), d. i. der Anzahl Säuremolekeln in der Volumeneinheit und der Konzentration des Alkohols ($C_{Alkohol}$) proportional.

Die Geschwindigkeit (s_1), mit der die Reaktion der Gleichung (2) vor sich geht, ist demnach:

$$s_1 = k_1 C_{Säure} \cdot C_{Alkohol}, \quad (3)$$

worin k_1 die Geschwindigkeit bedeutet, mit der die Reaktion stattfinden würde, falls jeder der reagierenden Stoffe dauernd die Einheit der Konzentration besässe.

Gleichzeitig mit der Reaktion (2) verläuft aber folgender, entgegengesetzt gerichteter Vorgang:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH. \quad (4)$$

Ist die Konzentration des Esters C_{Ester}, die des Wassers C_{Wasser}, so ist die Geschwindigkeit dieser Umwandlung (s_2):

$$s_2 = k_2 C_{Ester} \cdot C_{Wasser}, \quad (5)$$

wo k_2 die Geschwindigkeit ist, mit der diese Reaktion (4) stattfinden würde, falls die beiden sich umwandelnden Stoffe die Einheit der Konzentration besässen.

Ist nun Gleichgewicht eingetreten, so ist:

$$s_1 = s_2,$$

somit, nach (3) und (4):

$$k_1 C_{Säure} \cdot C_{Alkohol} = k_2 C_{Ester} \cdot C_{Wasser}$$

oder:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Ester} \cdot C_{Wasser}}{C_{Säure} \cdot C_{Alkohol}}. \quad (6)$$

Das Verhältnis $\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$ zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen nennt man die Gleichgewichtskonstante (K) der Reaktion.

Also:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Ester} \cdot C_{Wasser}}{C_{Säure} \cdot C_{Alkohol}}. \quad (7)$$

Aus dieser Gleichung ersehen wir, dass nach Eintritt des Gleichgewichts ein bestimmtes Verhältnis (K) besteht zwischen dem Produkt der Konzentration der entstandenen Stoffe (Ester und Wasser) einerseits und der ursprünglich allein vorhanden gewesenen Stoffe (Säure und Alkohol) andererseits.

Bringt man molekulare Mengen von Säure und Alkohol zusammen, so lehrt der Versuch, dass Gleichgewicht eintritt, sobald $^2/_3$ von der Menge der vorhandenen Stoffe sich umgewandelt haben. Nennen wir C die ursprüngliche Konzentration der Säure (es ist dann die Konzentration des Alkohols gleichfalls gleich C), so ist also in diesem Falle:

$$K = \frac{^2/_3 C \cdot {}^2/_3 C}{^1/_3 C \cdot {}^1/_3 C} = 4. \qquad (8)$$

Mittels dieses Wertes von K können wir nun voraussagen, bei welcher Konzentration der Komponenten Gleichgewicht eintreten wird, wenn wir beliebige Mengen Säure und Alkohol zusammenbringen, denn stets wird in dem Gleichgewichtszustand zwischen den Konzentrationen der vorhandenen Stoffe die Beziehung bestehen müssen, die durch Gleichung (8) zum Ausdruck gebracht wird.

Wir fragen z. B.: wenn eine Molekel Essigsäure mit a-Molekeln Alkohol vermischt wird, wieviele Molekeln Säure werden sich dann umgesetzt haben, wenn das Gleichgewicht eingetreten ist?

Setzen wir diese gesuchte Anzahl gleich γ und das Volumen der Mischung gleich V, so ist, da ursprünglich eine Molekel Essigsäure vorhanden war, im Gleichgewicht die Konzentration (Anzahl Molekeln in der Volumeneinheit):

$$\text{der Essigsäure } C_{\text{Säure}} = \frac{1-\gamma}{V},$$

$$\text{des Alkohols } C_{\text{Alkohol}} = \frac{\alpha-\gamma}{V},$$

$$\text{des Esters } C_{\text{Ester}} = \frac{\gamma}{V},$$

$$\text{des Wassers } C_{\text{Wasser}} = \frac{\gamma}{V}.$$

Dann ist nach Gleichung (8):

$$K = 4 = \frac{\frac{\gamma}{V} \cdot \frac{\gamma}{V}}{\frac{1-\gamma}{V} \cdot \frac{\alpha-\gamma}{V}} = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)(\alpha-\gamma)}.$$

Löst man diese Gleichung nach γ auf, so ergibt sich:

$$\gamma = {}^2/_3(a + 1 - \sqrt{a^2 - a + 1}).$$

Berthelot und Péan de St. Gilles[1]) haben zur Prüfung der Richtigkeit dieser Gleichung eine Molekel Essigsäure mit wechselnden Mengen (a-Molekeln) Alkohol vermischt und nach dem Eintreten des Gleichgewichts den Wert von γ experimentell bestimmt, während dieser Wert ausserdem aus obiger Gleichung berechnet wurde.

---

[1]) Annales de chimie et de physique **65**, 385 (1862); **66**, 5 (1862); **68**, 225 (1863). Siehe auch van't Hoff, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 669 (1877).

Nachstehende Tabelle zeigt, wie gut die Rechnung mit dem Versuche übereinstimmt:

a	γ (beobachtet)	γ (berechnet)
0·05	0·05	0·049
0·08	0·078	0·078
0·18	0·171	0·171
0·28	0·226	0·232
1	0·665	0·667
8	0·966	0·945

Die Tabelle sagt aus, dass, wenn wir z. B. eine Molekel Essigsäure mit 8 ($a = 8$) Molekeln Alkohol zusammenbringen, das Gleichgewicht eintreten wird, wenn 0·966 Molekeln der Säure, d. i. also 96·6%, sich in Äthylacetat umgewandelt haben.

Hierbei ist noch hervorzuheben, dass im allgemeinen die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, bei Erhöhung der Temperatur steigt: der Gleichgewichtszustand ist aber in diesem speziellen Falle der Äthylacetatbildung nahezu unabhängig von der Temperatur, d. h. die Konzentrationen der Stoffe, die sich nach dem Eintreten des Gleichgewichts im Reaktionsgemisch vorfinden, sind unabhängig von der Temperatur. Wir können also in dem soeben genannten Fall, wo eine Molekel Essigsäure mit 8 Molekeln Alkohol reagierte, durch Temperaturerhöhung nicht mehr als 96·6% der Säure zur Umwandlung zwingen[1]).

Bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol handelt es sich um ein Gleichgewicht in einem homogenen flüssigen System. Sämtliche vorhandenen Stoffe, Säure, Alkohol, Ester und Wasser sind homogen gemischt.

Wir wollen uns jetzt einem System zuwenden, das gleichfalls homogen, aber nicht flüssig, sondern gasförmig ist.

Wird Jodwasserstoff (HJ) im geschlossenen Raum erhitzt, so zersetzt er sich in seine Komponenten, und zwar nach der Gleichung:

$$2HJ = H_2 + J_2. \qquad (1)$$

Einen derartigen Vorgang nennt man einen Dissoziationsvorgang. Man sagt, der Jodwasserstoff dissoziiert in Wasserstoff und Jod. Derartige Erscheinungen wurden zuerst 1837 von Georges Aimé, 1857 sehr eingehend von Sainte Claire Deville studiert.

Halten wir die Temperatur konstant, so ändert sich der Druck während dieses Vorganges nicht. Unsere Gleichung besagt ja, dass 2 Volumina Jodwasserstoff 1 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Joddampf liefern;

[1]) Der Grund, weshalb hier speziell die Temperatur keinen Einfluss auf den Gleichgewichtszustand ausübt, wird später näher erörtert werden.

das Gesamtvolumen bleibt somit während der Zersetzung ungeändert, und deshalb auch der Druck.

Nun können Wasserstoff und Jod sich aber zu Jodwasserstoff verbinden, und zwar nach der Gleichung:

$$H_2 + J_2 = 2\,HJ. \qquad (2)$$

Im Anschluss an das auf Seite 55 Mitgeteilte lässt sich nun leicht einsehen, dass der gleichzeitige Verlauf der beiden Reaktionen (1) und (2) zu einem Gleichgewichtszustand führen wird, den wir durch die Gleichung

$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2 \qquad (3)$$

darstellen können.

Welche Beziehung wird nun im Gleichgewichtszustand zwischen den Konzentrationen der reagierenden Stoffe bestehen?

Die Geschwindigkeit (s_1), mit der der Vorgang:

$$2\,HJ = H_2 + J_2$$

verläuft, können wir nach Guldberg und Waage durch die Gleichung:

$$s_1 = k_1 C_{HJ} \cdot C_{HJ} \qquad (4)$$

ausdrücken. Hierin bedeutet C_{HJ} die Konzentration des Jodwasserstoffs, während k_1 die Geschwindigkeit ist, mit der die Reaktion vor sich gehen würde, falls die Konzentration des Jodwasserstoffs dauernd gleich 1 wäre.

In derselben Weise lässt sich die Geschwindigkeit, mit der die Rückbildung des Jodwasserstoffs aus seinen Komponenten stattfindet, d. i. also die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$H_2 + J_2 = 2\,HJ$$

durch die Gleichung:

$$s_2 = k_2 C_{H_2} \cdot C_{J_2} \qquad (5)$$

darstellen.

Hat sich Gleichgewicht eingestellt, so ist:

$$s_1 = s_2,$$

also:

$$k_1 C_{HJ} \cdot C_{HJ} = k_2 C_{H_2} \cdot C_{J_2}$$

oder:

$$k_1 C_{HJ}^2 = k_2 C_{H_2} \cdot C_{J_2}.$$

somit:

$$\frac{k_2}{k_1} = K = \frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2} \cdot C_{J_2}} \qquad (6)$$

oder in Worten: die Gleichgewichtskonstante (K), die wir hier Dissoziationskonstante nennen wollen, ist gleich dem Quadrat der Konzentration des unzersetzten Jodwasserstoffs, dividiert durch das Produkt der Konzentration des Wasserstoffs und des Joddampfes.

Gleichung (6) lässt sich in einer anderen Form schreiben, wenn man beachtet, dass die Konzentration eines Gases (die Anzahl Mole pro Liter) dem Drucke des Gases proportional ist. Wir können ja, indem wir den Druck einer bestimmten Gewichtsmenge eines Gases z. B. verdoppeln, in das gleiche Volumen die doppelte Anzahl Molekeln des Gases bringen.

Setzen wir den Druck des Jodwasserstoffs, d. i. den Partialdruck den der unzersetzte Jodwasserstoff im Gasgemisch $HJ + H_2 + J_2$ ausübt, gleich p_{HJ}, die entsprechenden Partialdrucke des Wasserstoffs und des Joddampfes gleich p_{H_2}, bzw. p_{J_2}, so nimmt Gleichung (6) folgende Form an:

$$K = \frac{p_{HJ}^2}{p_{H_2} \cdot p_{J_2}}, \tag{7}$$

d. h. in Worten: wenn das Gleichgewicht sich eingestellt hat, ist das Quadrat des Partialdruckes des Jodwasserstoffs, dividiert durch das Produkt der Partialdrucke des Wasserstoffs und des Joddampfes, eine Konstante.

Mittels dieser Gleichung lässt sich nun sofort die Frage beantworten: was wird geschehen, falls wir bei konstanter Temperatur den Druck erhöhen, unter dem das Gasgemisch ($HJ + H_2 + J_2$) sich befindet? Wird die Dissoziation des Jodwasserstoffs zunehmen, abnehmen oder unverändert bleiben?

Komprimieren wir das Gasgemisch auf den nten Teil, d. h. machen wir sein Volumen n-Male kleiner, so wird nach dem Boyleschen Gesetz, das besagt, dass bei konstanter Temperatur der Druck einer bestimmten Gewichtsmenge eines Gases dem Volumen umgekehrt proportional ist, der Druck auf das n-fache erhöht werden.

Also wird p_{HJ}^2 zu $n^2 . p_{HJ}^2$ und p_{H_2} zu $n p_{H_2}$, p_{J_2} zu $n p_{J_2}$; die Gleichgewichtskonstante wird mithin zu:

$$\frac{n^2 p_{HJ}^2}{n p_{H_2} \cdot n p_{J_2}} = \frac{p_{HJ}^2}{p_{H_2} \cdot p_{J_2}} = K,$$

d. h. der Gleichgewichtszustand ist bei dieser Reaktion unabhängig von dem Druck, der auf das sich im Gleichgewicht befindliche System ausgeübt wird.

Es ist dies eine Folge der Tatsache, dass das Volumen sich bei der Dissoziation nicht ändert: es entstehen ja aus 2 Vol. HJ 1 Vol. H_2 und 1 Vol. J_2.

Anders liegen die Verhältnisse bei Dissoziationsvorgängen, die eine Volumenänderung zur Folge haben. So z. B. beim Zerfall des Wasserdampfes in Wasserstoff und Sauerstoff, wo aus zwei Volumina deren drei entstehen, nach der Gleichung:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2.$$

Hier lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$K = \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}.$$

Druckerhöhung liefert daraus:

$$K = \frac{n^2 \cdot p^2_{H_2O}}{n^2 \cdot p^2_{H_2} \cdot n \cdot p_{O_2}} = \frac{p^2_{H_2O}}{p^2_{H_2} \cdot n p_{O_2}}.$$

Besonders Bodenstein[1]) hat die Dissoziation des Jodwasserstoffs ausführlich quantitativ untersucht und die Richtigkeit der Gleichung (7) nachgewiesen.

Interessant ist ebenfalls die Frage: was wird geschehen, wenn wir dem Gasgemisch nach Erreichung des Gleichgewichts irgend ein indifferentes Gas, z. B. Stickstoff, zusetzen, während wir das Volumen des Gemisches unverändert lassen? Wird die Dissoziation sich in diesem Falle ändern? Es lässt sich nun von vornherein einsehen, dass die Dissoziation sich nicht ändern wird. Das Daltonsche Gesetz sagt nämlich aus, dass, wenn wir in einen Raum verschiedene Gase bringen, der Partialdruck eines jeden Gases durch die Gegenwart des anderen nicht geändert wird, so dass ein jedes der Gase in dem Gemische denjenigen Druck ausübt, den es auch ausüben würde, falls es allein darin vorhanden wäre. Setzen wir also dem aus Jodwasserstoff, Wasserstoff und Joddampf bestehenden Gasgemische, ohne sein Volumen zu ändern, eine beliebige Menge Stickstoff zu, so bleiben die Partialdrucke p_{HJ}, p_{H_2} und p_{J_2} unverändert, und da das Gleichgewicht von diesen Grössen abhängt (siehe Gleichung 7), wird auch dieses sich nicht ändern.

Ganz anders aber werden die Verhältnisse, falls dem Gasgemisch (bei konstantem Volumen) eine gewisse Menge von einem der Dissoziationsprodukte (Wasserstoff oder Joddampf) zugesetzt wird. Bringen wir z. B. Wasserstoff in das Gemisch, so nimmt der Partialdruck p_{H_2} zu, und da K unverändert bleiben muss, wird p^2_{HJ} steigen. Dasselbe würde der Fall sein, wenn wir dem Gasgemisch eine beliebige Menge Joddampf zusetzten: dann nimmt p_{J_2} zu, und dementsprechend gleichfalls p^2_{HJ}. Wir können somit folgenden Schluss ziehen: durch Zusatz eines oder mehrerer der Dissoziationsprodukte nimmt die Dissoziation ab.

Sehr wichtig, auch für die Technik, ist der Dissoziationsvorgang, den der kohlensaure Kalk ($CaCO_3$) beim sog. Brennen erleidet.

In diesem Falle liefert ein fester Stoff ($CaCO_3$) beim Dissoziieren einen anderen festen Stoff, Kalk (CaO), und ein Gas, Kohlendioxyd (CO_2). Das bei diesem Vorgange, der nach der Gleichung:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 392 (1893); **13**, 56 (1894); **22**, 1 (1897). Siehe auch Lemoine, Etudes sur les Equilibres chimiques, Seite 72, Paris 1881. Extrait de l'Encyclopédie chimique dirigée par M. Frémy.

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$
(Kohlens. Kalk) (Kalk) (Kohlendioxyd)

verläuft, entstehende System ist ein heterogenes (zwei feste Stoffe und ein Gas).

Die Begleiterscheinungen sind 1867 von Debray[1]), 1886 von Le Chatelier[2]) eingehend studiert worden[3]).

Soll hier das Massenwirkungsgesetz angewendet werden, so müssen wir erst feststellen, was wir unter der Konzentration der sich am Gleichgewichte beteiligenden Stoffe zu verstehen haben.

Die aktive Masse (Konzentration) des Kohlendioxyds können wir seinem Drucke proportional setzen, da wir ja bereits früher gesehen haben, dass die Konzentration eines Gases seinem Drucke proportional ist.

Schwieriger erscheint es, die aktive Masse der beiden festen Stoffe, $CaCO_3$ und CaO, zu definieren; folgende Betrachtung, deren Richtigkeit durch den Versuch bewiesen ist, führt indes zum Ziele.

Bringt man Wasser in einen geschlossenen Raum, so wird, wenn wir für eine genügende Menge Flüssigkeit gesorgt haben, ein Teil desselben verdampfen, und bei jeder Temperatur wird der Wasserdampf, der sich über dem Wasser befindet, eine nur von der Temperatur bedingte Spannung (Maximalspannung bei der betreffenden Temperatur) ausüben.

Nehmen wir statt des Wassers Naphthalin, einen festen Stoff also, so sendet auch dieser bei jeder Temperatur seine Molekeln in Dampfform in den Raum, der sich über dem festen Stoffe befindet. Diese Tatsache dürfte Ihnen schon aus dem täglichen Leben bekannt sein. Häufig verwendet man festes Naphthalin in Aborten zur Desodorisierung. Betrachtet man die Stücke von Zeit zu Zeit, so sieht man, dass sie ziemlich schnell an Grösse (Gewicht) abnehmen und endlich ganz verschwinden: sie sind verdampft. Die Tension des Naphthalindampfes ist viel geringer als diejenige des Wasserdampfes bei derselben Temperatur, und deshalb ist erstere auch der Messung schon etwas schwerer zugänglich.

Es liegt somit auf der Hand, anzunehmen, dass auch die festen Stoffe $CaCO_3$ und CaO, wenn wir dieselben in einen geschlossenen Raum bringen, ihren Dampf in diesen Raum aussenden, d. h. dass sich Calciumcarbonat-, bzw. Calciumoxyddampf bildet, und dass diese Dämpfe bei jeder Temperatur eine bestimmte (Maximal-)Spannung besitzen, so dass

[1]) Compt. rend. **64**, 603 (1867).

[2]) Ibid. **102**, 1243 (1886).

[3]) Die meisten Lehrbücher behandeln diesen Prozess als das klassische Beispiel eines Dissoziationsvorganges. Obwohl nun die neueren Untersuchungen gezeigt haben, dass bei dieser Reaktion gewisse Komplikationen eintreten, wollen wir hier voraussetzen, dass der Vorgang sich tatsächlich nach obiger Gleichung abspielt.

der Dampf mit dem festen Stoffe im Gleichgewicht ist. Man nennt diesen Druck die Sublimationsspannung der betreffenden Stoffe[1]).

Gerade so wie nun die Tension des Wasserdampfes in einem geschlossenen Raume unabhängig ist von der Menge des Wassers, sobald eine genügende Menge desselben zur Sättigung des Raumes vorhanden ist, so ist auch die Sublimationsspannung des Calciumcarbonats, bzw. des Calciumoxyds unabhängig von der Menge der betreffenden festen Stoffe.

Wir dürfen also sagen, dass die aktive Masse eines festen Stoffes bei bestimmter Temperatur konstant ist, da dieselbe der Sublimationsspannung proportional ist, und letztere bei konstanter Temperatur einen konstanten Wert besitzt.

Ist nun beim Gleichgewicht des kohlensauren Kalks:

p_{CaCO_3} die Sublimationsspannung des Carbonats,
p_{CaO} die Sublimationsspannung des Calciumoxyds,
p_{CO_2} die Tension des Kohlendioxyds,

so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$k_1 p_{CaCO_3} = k_2 p_{CaO} \cdot p_{CO_2}.$$

Da p_{CaCO_3} und p_{CaO} einen konstanten Wert haben, sind die Produkte $k_1 p_{CaCO_3}$ $(= k_3)$ und $k_2 p_{CaO}$ $(= k_4)$ gleichfalls Konstanten, also:

$$k_3 = k_4 p_{CO_2},$$

somit:

$$p_{CO_2} = \frac{k_3}{k_4} = K,$$

d. h.: wenn Calciumcarbonat in Calciumoxyd und Kohlendioxyd dissoziiert, so hat bei konstanter Temperatur der Druck des Kohlendioxyds einen konstanten Wert, unabhängig von dem Verhältnisse, in dem die festen Stoffe vorhanden sind.

Diese konstante, nur von der Temperatur abhängige Spannung des Kohlendioxyds nennt man die Dissoziationsspannung des kohlensauren Kalks bei der betreffenden Temperatur.

So wurde z. B. von Le Chatelier gefunden:

Temperatur	Dissoziationsspannung des kohlensauren Kalks in mm Quecksilber	Temperatur	Dissoziationsspannung des kohlensauren Kalks in mm Quecksilber
547°	27	745°	289
610	46	810	678
625	56	812	763
740	255	865	1333

Aus der Tabelle ersehen wir, dass, wenn wir z. B. bei 625° eine beliebige Menge kohlensauren Kalks in einen geschlossenen Raum bringen,

[1]) Vgl. Zenghelis, Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 219 (1904); 57, 90 (1906).

daraus so lange CaO und CO_2 entstehen wird, bis die Tension des Kohlendioxyds 56 mm geworden ist. Dann ist Gleichgewicht eingetreten, und es ändert sich am System weiter nichts.

Erhöhen wir bei dieser Temperatur den Kohlendioxyddruck, so wird das Kohlendioxyd und das vorhandene CaO sich unter Rückbildung von $CaCO_3$ umsetzen, und dieser Vorgang wird so lange stattfinden, bis der Kohlendioxyddruck wieder auf 56 mm gesunken ist.

Erniedrigen wir die Spannung des Kohlendioxyds, indem wir dem Gemisch eine gewisse Menge dieses Gases entziehen, so wird unter Zersetzung einer neuen Quantität des Carbonats so lange Bildung von CaO und CO_2 stattfinden, bis die Dissoziationsspannung von 56 mm wieder erreicht worden ist.

Nachdem wir vorhin einige reversible Vorgänge näher kennen gelernt haben, wollen wir uns nunmehr einem Gebiete zuwenden, das nicht nur für den Biologen, sondern auch für den Chemiker als ein überaus wichtiges bezeichnet werden muss. Wir wollen untersuchen, welchen Einfluss die Gegenwart von Katalysatoren, bzw. von Enzymen, auf den Gleichgewichtszustand umkehrbarer Vorgänge ausübt.

Die Untersuchungen von Hautefeuille[1]) und von Lemoine[2]) haben ergeben, dass nicht nur die Zerfallsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs in seine Elemente, sondern das gleichfalls die Bildungsgeschwindigkeit dieses Gases aus seinen Bestandteilen durch Zusatz eines geeigneten Katalysators (Platinmohr) beschleunigt wird, und zwar ceteris paribus bei beiden Vorgängen in demselben Verhältnis. Mit anderen Worten: wird Jodwasserstoff bzw. ein Gemisch von Wasserstoff und Joddampf in einem allseitig geschlossenen Gefässe in Gegenwart eines geeigneten Katalysators erhitzt, so wird wohl die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, beschleunigt, der Gleichgewichtszustand selbst erfährt indessen durch die Gegenwart des Katalysators keine Änderung.

Es hat sich nun herausgestellt, dass ganz analoge Verhältnisse auf dem Gebiete fermentativer Vorgänge vorliegen, dass also auch dort entgegengesetzt gerichtete, zu einem Gleichgewicht führende Reaktionen gleichmässig katalytisch beschleunigt werden können.

Zuerst wollen wir uns den anorganischen Fermenten, und zwar der Wirkung des feinverteilten Platins zuwenden. Auf Jacques Loebs An-

---

[1]) Bulletin de la Soc. chim. de Paris (2) 7, 198, 200, 203 (1867); Compt. rend. 64, 608, 704 (1867).

[2]) Etudes sur les équilibres chimiques, Paris 1881, Seite 75 u. 168. Vgl. auch Ditte, Compt. rend. 74, 980 (1872).

regung wurde von Neilson[1]) nachgewiesen, dass sowohl die Umsetzung der Buttersäure mit Äthylalkohol zu Äthylbutyrat und Wasser, wie auch der umgekehrte Vorgang, die sog. Hydrolyse des Esters zu Buttersäure und Alkohol, durch den Zusatz von Platinmohr katalytisch beschleunigt wird, oder mit anderen Worten, dass sowohl die Synthese, wie auch der Abbau des Äthylbutyrats, die nach dem Schema:

$$C_3H_7COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows C_3H_7COOC_2H_5 + H_2O$$

verlaufen, durch einen anorganischen Katalysator beschleunigt werden können. Da nun ohne Zusatz desselben die betreffenden Reaktionen mit aussergewöhnlich kleiner Geschwindigkeit verlaufen, kann man sagen, dass es erst durch Anwendung eines solchen Beschleunigers möglich wird, den Ester synthetisch darzustellen.

Genau dieselben Verhältnisse findet man wieder, wenn man statt des fein verteilten Platins ein Enzym als Katalysator benutzt, und zwar die Lipase, das fettspaltende Enzym, das sich aus der Leber, bzw. aus dem Pankreas extrahieren lässt. [Kastle und Loevenhart[2]).] Auch dann findet sowohl die Synthese des Esters wie der Abbau desselben zu Buttersäure und Äthylalkohol mit messbarer Geschwindigkeit statt.

Einen grossen Fortschritt machten unsere Kenntnisse auf diesem so wichtigen Gebiete durch die Untersuchungen Taylors[3]), der die Wirkung der fettspaltenden Enzyme auf die Fette untersuchte, ein Vorgang, der für den Haushalt des Organismus von hervorragender Bedeutung ist. Er benutzte als Katalysator eine Lipase, die sich aus der Ricinusbohne extrahieren lässt, und die haltbarer ist als die tierischen Lipasen[4]). So gelang es ihm nachzuweisen, dass die Umsetzung der Ölsäure mit Glyzerin zu Trioleïn durch die Gegenwart der genannten Lipase beschleunigt wird. Dennoch geht auch der beschleunigte Vorgang sehr langsam vor sich. Auch liess sich feststellen, dass in diesem Falle ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, in dem sich also Ölsäure, Glycerin, Trioleïn und Wasser nebeneinander befinden[5]).

Ferner sei hier noch hervorgehoben, dass die betreffende Lipase nicht imstande ist, die Synthese eines beliebigen Fettes herbeizuführen: versuche, in denen Palmitin-, bzw. Stearinsäure mit Glycerin zusammengebracht wurden, schlugen fehl.

---

[1]) Amer. Journ. of Physiology **10**, 191 (1904).

[2]) Amer. chem. Journ. **24**, 491 (1900).

[3]) University of California Publications. Pathology **1**, 33 (1904).

[4]) Vgl. auch Connstein, Hoyer und Wartenberg, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3988 (1902).

[5]) Vgl. auch Pottevin, Compt. rend. **138**, 378 (1904).

Als biologisch wichtig lässt sich auf Grund der beschriebenen Tatsachen feststellen, dass im Organismus nicht nur der Abbau, sondern auch die Synthese von Fetten unter der Betätigung von dort vorhandenen Enzymen möglich erscheint[1]).

Gleichfalls bei der Spaltung, bzw. bei der Synthese der Eiweissstoffe dürfte den Enzymwirkungen, und zwar speziell den vorhin besprochenen „Reversionen" (so nennt man die Regeneration eines Stoffes aus seinen Spaltungsprodukten) eine wichtige Rolle zukommen, doch lässt sich vorderhand darüber noch nichts Sicheres aussagen[2]).

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass Croft-Hill[3]) der Erste war, der dieses Gebiet systematisch erforschte; ihm verdanken wir das erste Beispiel einer enzymatischen Reversion. Ihm folgten dann Kastle und Loevenhart, sowie die anderen genannten Forscher.

Wir stehen hier an der Schwelle eines überaus wichtigen Gebietes, dessen Erforschung sowohl dem Physikochemiker wie dem Biologen reiche Ernte verspricht.

Die Beantwortung der Frage, die van't Hoff (1898) in seinem Vortrag, gehalten auf der 70. Naturforscherversammlung zu Düsseldorf stellte: „ob unter Anwendung der Gleichgewichtslehre Bildung von Zucker aus Kohlensäure und Alkohol unter dem Einflusse der Zymase beim Überschreiten eines Grenzgegendruckes des Kohlendioxyds stattfindet[4]), und ob auch nicht das Pankreasferment imstande ist, unter Umständen, durch die Gleichgewichtslehre gegeben, Eiweiss zu bilden", muss indes der Zukunft vorbehalten bleiben.

---

[1]) Siehe ferner über die Betätigung von Fermenten bei umkehrbaren Vorgängen: Hanriot, Compt. rend. **132**, 212 (1901). Loevenhart, Amer. Journ. of Physiology **6**, 331 (1902). Pottevin, Compt. rend. **136**, 767 (1903); **137**, 1152 (1903); **138**, 378 (1904). Über fermentative Fettspaltung, Monographie von W. Connstein in Ergebnissen der Physiologie **3**, Abt. 1, 194 (1904).

[2]) Emil Fischer und Abderhalden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 52 (1905). Sawjalow, Pflügers Archiv **85**, 171 (1901). Lawrow und Salaskin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 277 (1902). Nürnberg, Hofmeisters Beiträge **4**, 543 (1903). Payer, ibid. **4**, 554 (1903). Herzog, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 305 (1903). Zaleski, Ber. d. d. chem Ges. **23**, 126 (1905).

[3]) Journ. of the chem. Soc. **73**, 634 (1898). Emmerling, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 600, 2206, 3810 (1901). Hill, ibid. **34**, 1380 (1901). Armstrong, Proc. Roy. Soc. **73**, 500, 516, 526, 537 (1904); ibid. **74**, 184, 188, 195 (1905), Zitat nach Separatabdruck; ibid., Serie B. **76**, 592 (1905). Emil Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3687 (1890); **28**, 3024 (1895). Derselbe und Armstrong, ibid. **35**, 3144 (1902). Cremer, ibid. **32**, 2062 (1899). Acree und Hinkins, Amer. chem. Journ. **28**, 370 (1902).

[4]) Aberson, Rec. des Travaux chim. des Pays-Bas et de la Belgique **22**, 78 (1903).

Sechster Vortrag.

Das Gleichgewicht (Fortsetzung).

Die Löslichkeit.

Eine sehr wichtige Gruppe von Gleichgewichten bilden die Löslichkeitserscheinungen. Da wir drei verschiedene Aggregatzustände kennen, gibt es auch drei verschiedene Arten von Lösungen, nämlich gasförmige, flüssige und feste.

Demnach sind zu unterscheiden:

1. Lösungen von Gasen in Gasen (gasförmig).
2. Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten (flüssig).
3. Lösungen von Gasen in festen Stoffen (fest).
4. Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten (flüssig).
5. Lösungen von festen Stoffen in Flüssigkeiten (flüssig).
6. Lösungen von festen Stoffen in festen Stoffen (fest).

Von diesen Lösungen sind die unter 2. und 5. genannten für unseren Zweck die wichtigsten; indes wollen wir auch die Gruppe 6., wenn auch in aller Kürze, näher betrachten.

Lösungen von festen Stoffen in Flüssigkeiten.

Bringt man bei konstanter Temperatur einen festen Stoff in eine Flüssigkeit, so wird während einer gewissen Zeit eine stets zunehmende Menge des festen Stoffs in Lösung gehen. Endlich aber wird die Flüssigkeit keine neuen Mengen mehr aufnehmen: das Gleichgewicht zwischen dem festen Stoff und der entstandenen Lösung ist erreicht; die Lösung ist bei der herrschenden Temperatur mit dem festen Stoffe gesättigt.

Im täglichen Leben bieten diese Erscheinungen wohl dort das meiste Interesse, wo es sich um den Lösungsvorgang von Salzen in Wasser handelt. Hauptsächlich wollen wir denn auch unsere ferneren Betrachtungen diesem Spezialfalle widmen.

Das Gleichgewicht zwischen einem festen Stoffe und seiner Lösung wird am schnellsten erreicht, wenn man eine grosse Menge des ersteren in fein gepulvertem Zustande, d. h. also mit grosser Oberfläche, mit einer geringen Quantität des Lösungsmittels in Berührung bringt und dann

durch Schütteln dafür sorgt, dass die Berührungsoberflächen fortwährend erneuert werden[1]).

Die Löslichkeit eines Stoffes in Wasser bei der Temperatur t nennt man die Menge dieses Stoffes (in Grammen), die sich in 100 g Wasser bei dieser Temperatur löst. Man beachte indes, dass von vielen Autoren die Löslichkeit eines Stoffes bei t^0 definiert wird als die Menge (in Grammen) des Stoffes, die sich in 100 g der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung vorfindet.

Wir wollen fernerhin die erste Definition benutzen, obwohl die zweite in vielen Fällen manche Vorteile bietet.

Finden wir z. B. angegeben, dass bei t^0 die Löslichkeit in Wasser irgend eines Salzes nach der zweiten Definition L beträgt, d. h. also, dass sich bei t^0 in 100 Grammen der gesättigten Lösung L Gramme Salz befinden, so können wir die Löslichkeit nach der ersten Definition daraus berechnen. Es sind ja in den 100 Grammen gesättigter Lösung neben den L Grammen Salz 100 — L Gramme Wasser vorhanden; in 100 Gramm Wasser lösen sich demnach $\frac{100}{100 - L}$. L Gramme Salz.

Ist die Löslichkeit nach der ersten Definition gleich L_1 gegeben, und wollen wir daraus berechnen, wieviel Gramme des Salzes sich in 100 Grammen der gesättigten Lösung befinden, so sei bemerkt, dass 100 Gramme Wasser mit L_1 Grammen darin gelösten Salzes $100 + L_1$ Gramme gesättigter Lösung bilden. In 100 Grammen dieser Lösung sind also $\frac{100}{100 + L_1} L_1$ Gramme Salz vorhanden.

Es lässt sich nun im allgemeinen der Satz aussprechen, dass jeder feste Stoff in jeder Flüssigkeit löslich ist, mit anderen Worten, es gibt keine festen Stoffe, die „unlöslich" sind. Wenn dennoch dieser Ausdruck häufig benutzt wird, so ist derselbe so zu verstehen, dass der Stoff, um den es sich handelt, in dem betreffenden Lösungsmittel sehr wenig löslich ist.

Wir werden später bei der Behandlung der Entstehung elektromotorischer Kräfte sehen, dass viele Gründe zur Annahme berechtigen, dass selbst Metalle in Wasser löslich sind, wenn auch nur zu einem sehr geringen Betrag.

Die Bestimmung der Löslichkeit eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit ist keineswegs eine einfache Manipulation; erst in dem letzten Dezennium hat man eingesehen, dass stundenlanges, ja tagelanges Schütteln oder Rühren eines Überschusses der feinverteilten festen Substanz mit der Flüssigkeit bei konstanter Temperatur notwendig ist zur Erreichung des

[1]) Siehe über die Sättigungsgeschwindigkeit in derartigen Fällen: Noyes und Whitney, Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 689 (1897). Brunner und Tolloczko, ibid. **35**, 283 (1900). Drucker, ibid. **36**, 173, 693 (1901). Nernst, ibid. **47**, 52 (1904). Brunner, ibid. **47**, 56 (1904); **51**, 95, 494 (1905); **55**, 635 (1906).

Gleichgewichts (der Sättigung). Auch kann man nur dann wirkliche Einstellung eines Gleichgewichtes annehmen, wenn man, sowohl von niederen, als auch von höheren Temperaturen ausgehend, denselben Wert für die Löslichkeit erreicht. Die Nichtbeachtung dieser durchaus nötigen Fürsorgen hat dazu geführt, dass verschiedene Beobachter für die Löslichkeit ein und desselben Salzes bei derselben Temperatur in dem nämlichen Lösungsmittel sehr stark voneinander abweichende Zahlenwerte gefunden haben (vergl. nachstehende Tabelle). Das enorme Material, das sich in der Literatur vor 1885 angesammelt hat, ist denn auch, mit wenigen Ausnahmen, als vollständig wertlos zu betrachten, und selbst nach dieser Zeit finden sich noch viele zweifelhafte Angaben[1]).

Löslichkeit des Chlornatriums in Wasser.

Temperatur	Löslichkeit	Beobachter
25°	35·6	Kopp
25	35·8	„
25	36·13	Poggiale
25	35·81	Möller
25	35·90	Andreae

Löslichkeit des Kadmiumsulfats in Wasser.

Temperatur	Löslichkeit	Beobachter
0°	55·52	Etard
0	75·47	Mylius und Funk
0	75·52	Cohen und Kohnstamm

Die Abweichungen betragen bis zu 30%.

Ehe wir uns zur Besprechung einiger Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit fester Stoffe wenden, sei hier noch darauf hingewiesen, dass sich in letzter Zeit herausgestellt hat, dass die Löslichkeit eines festen Stoffes in einem bestimmten Lösungsmittel nicht allein von der Temperatur abhängt, sondern auch von der Korngrösse der zu lösenden Substanz, und zwar in dem Sinne, dass die Löslichkeit ceteris paribus mit zunehmender Verteilung zunimmt[2]). So ist z. B. beim Baryumsulfat diese

[1]) Ausführliche Angaben über die Löslichkeit der wichtigsten Stoffe findet man in den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein, 3. Auflage von Meyerhoffer. Berlin 1905.

[2]) Mark, Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 159 (1859). Ernst Cohen, ibid. **34**, 69 (1900). Ostwald, ibid. **34**, 495 (1900). Hulett, ibid. **37**, 385 (1901); **42**, 577 (1903). Schick, ibid. **42**, 155 (1902). Hulett, ibid. **49**, 483 (1904). von Steinwehr, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1905, Seite 205 und Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 578 (1906). Müller-Erzbach, Physik. Zeitschr. **4**, 517 (1903). Schoch, Dissertation Univ. of Chicago 1903. Koster und Stork, Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas **20**, 394 (1901). Kohlrausch, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 625 (1904).

Erhöhung sehr beträchtlich und kann, je nach der Feinheit des Pulvers, bis zu 80% steigen.

Löslichkeitsbestimmungen fester Stoffe in Flüssigkeiten lassen sich nach vielen Methoden ausführen, von denen wir hier nur zwei etwas näher erörtern wollen.

1. Die Flüssigkeit, z. B. Wasser, wird mit einem Überschusse des betreffenden Stoffes, z. B. eines Salzes, in feinverteiltem Zustande während längerer Zeit bei konstanter Temperatur geschüttelt. Sodann wird die entstandene gesättigte Lösung durch Filtration von dem Überschuss des

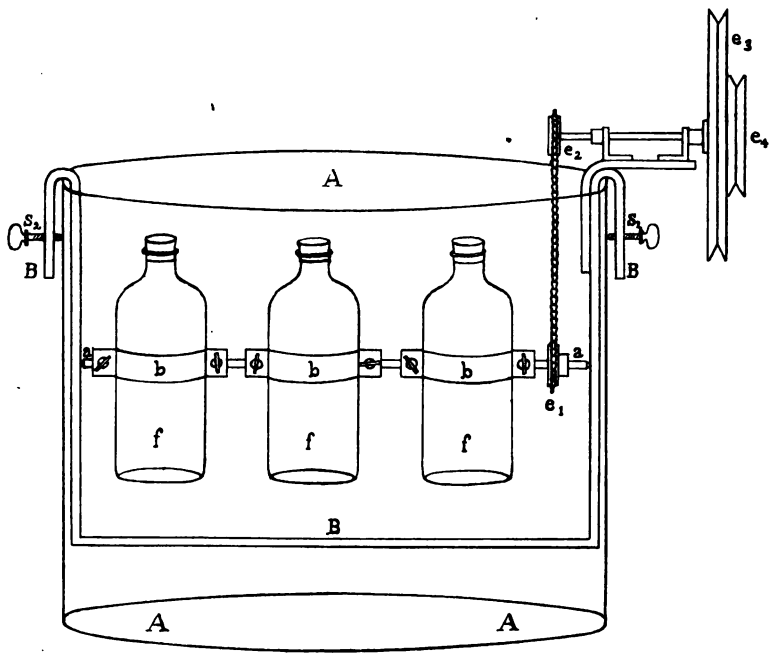


Fig. 13.

Bodenkörpers getrennt und die Menge des in Lösung gegangenen Stoffes auf analytischem Wege bestimmt.

2. Genau abgewogene Mengen des festen Stoffes in fein verteiltem Zustande und der Flüssigkeit werden in ein Fläschchen, bzw. Röhrchen, gegeben und dieses nach Verschluss bei verschiedenen Temperaturen, die während längerer Zeit konstant gehalten werden, geschüttelt. Man beobachtet die Temperatur, bei der die letzte Spur des festen Stoffes in Lösung tritt.

Arbeitet man nach dem ersten Verfahren, so kann man sich zweckmässig der in Fig. 13, 16 und 17 abgebildeten Apparate bedienen.

In Fig. 13 [Apparat nach Noyes[1])] ist BBB ein kupferner Bügel, der sich mittels der Schrauben S_1 und S_2 an einem Thermostaten (Fig. 1 auf Seite 8) festschrauben lässt. Die Achse aa ist um a und a drehbar. Mittels der Schnurscheiben e_1, e_2 und e_3 kann diese Achse durch einen Heissluftmotor in Umdrehung versetzt werden. Die Stufenscheibe $e_3 e_4$ ermöglicht eine Regulierung der Geschwindigkeit (z. B. eine Umdrehung pro Sekunde).

Auf der Achse aa sind sechs kupferne Ringe bbb angelötet, in die sich sechs Fläschchen fff, mit Kautschukpfropfen verschlossen, mittels Schrauben einklemmen lassen.

In die Flaschen bringt man den fein gepulverten festen Stoff und die Flüssigkeit, dafür Sorge tragend, dass ein grosser Überschuss des ersteren am Boden liegt und auch noch vorhanden ist, wenn die Sättigung eingetreten ist. Nachdem die Flaschen verschlossen sind, setzt man den Apparat in den Thermostaten und reguliert dessen Temperatur durch Benutzung des auf Seite 7 beschriebenen Regulators.

Bei Stoffen, deren Löslichkeit sich mit der Temperatur stark ändert, ist auf sorgfältiges Konstanthalten der Temperatur während des Versuchs grosser Wert zu legen.

Man schüttelt nun mehrere Stunden. Je höher die Versuchstemperatur ist, desto schneller wird sich das Gleichgewicht (die Sättigung) erreichen lassen, und die Versuchsdauer kann entsprechend abgekürzt werden.

Um sicher zu sein, dass die Sättigung tatsächlich erreicht ist, macht man zwei Analysen der Lösung: eine erste z. B. nach zwei Stunden, eine zweite nach drei Stunden. Liefern beide Versuche dasselbe Ergebnis, so genügt für weitere Löslichkeitsbestimmungen bei derselben Temperatur eine Schütteldauer von zwei Stunden.

Nachdem Sättigung eingetreten ist, lässt man den Bodenkörper in den Flaschen absitzen, bringt das Wasserniveau des Thermostaten etwas unter die Flaschenhälse und taucht nach sorgfältigem Abtrocknen derselben die Landoltsche Pipette (Fig. 14, Seite 72) in eine der Flaschen. Mit dieser Pipette, die zuvor getrocknet und gewogen wurde, kann man, ohne einen Verlust durch Verdampfung befürchten zu müssen, der gesättigten Lösung ein gewisses Quantum entnehmen, das zur Analyse benutzt werden soll. Zu diesem Zwecke nimmt man die aufgeschliffenen Kappen H und A ab und taucht den unteren Teil der Pipette in die gesättigte Lösung. Durch Saugen bei G tritt die Lösung durch CD in den erweiterten Teil E der Pipette. Da die Öffnung des Röhrchens DC bei B sehr eng ist,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 603 (1892).

werden feste Teilchen zurückgehalten. Man setzt nun die Glaskappen wieder auf und bestimmt das Gewicht der gefüllten Pipette. Nachdem in dieser Weise das Gewicht der gesättigten Lösung bekannt geworden ist, spült man dieselbe in ein geeignetes Gefäss und schreitet zur Analyse.

Bei niederen Temperaturen, wo ein Verlust durch Verdampfen weniger zu befürchten ist, kann man statt der Landoltschen Pipette ein gerades, $^1/_2$ cm weites Glasrohr benutzen, mit dem man mittels eines kurzen Stücks Gummischlauch ein dünneres Glasröhrchen verbindet. Letzteres ist etwa 2 cm lang und in der Mitte verjüngt; ein eingeschobener Wattebausch dient als Filter. Ist die gesättigte Lösung durch Saugen in das obere Rohr getreten, so löst man die Gummiverbindung und lässt die gesättigte Lösung schnell in ein Wägegläschen laufen, das man sofort verschliesst und wägt.

Fig. 14.

Sehr praktisch im Gebrauch ist auch die Meyerhoffersche Pipette (Fig. 15), welche uns in den Stand setzt, zu gleicher Zeit das spezifische Gewicht gesättigter Lösungen, speziell auch bei höheren Temperaturen zu bestimmen[1]).

Sie besteht aus einem 5—20 ccm fassenden Hohlraum a, der sich nach oben in eine geteilte Kapillare fortsetzt. Das obere Ende von b ist mit einer eingeschliffenen Glaskappe c verschliessbar. An die untere, nicht kapillare Fortsetzung, die durch einen kleinen Hahn d abgeschlossen werden kann, wird die Filtriervorrichtung e mittels Gummischlauches, Glas an Glas angesetzt. Die kegelförmige Erweiterung von e dient zur Aufnahme von Watte, die von unten eingeführt wird. Um eventuelles Übersteigen der Flüssigkeit über das obere Ende der Teilung beim Saugen zu vermeiden, saugt man durch einen an die Kapillare angesetzten Gummischlauch und vermindert nach Füllung des Hohlraums die saugende Wirkung zweckmässig durch einen im Lauf des Gummischlauches eingesetzten halbgeschlossenen, zweiten Hahn oder noch besser durch eine Schraubklemme. Nach Eindringung der Flüssigkeit in die Kapillare wird der obere Hahn, bzw. die Schraubklemme völlig geschlossen, ausgehoben, der untere Hahn geschlossen und der Stand abgelesen. Nach Aufsetzen der Kappe bei c wird das Rohrstück unterhalb d mit Watte gereinigt und gewogen. Beim Arbeiten bei höheren Temperaturen ist zunächst nötig, die Pipette vorzuwärmen. Dann aber verfliesst immer einige Zeit beim Herausheben und Schliessen des unteren Hahnes durch Ablesung. Man umgeht diese Fehlerquelle, indem man

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 466 (1899). Vgl. auch ibid. 27, 79 (1898).

nach dem Schliessen des unteren Hahnes einfach die Pipette wieder in das Vorwärmerohr einsetzt, bis das höchste Niveau in der Kapillare erreicht ist.

Bei höheren Temperaturen empfiehlt es sich auch, statt zu saugen, die Lösung mittels eines Gummiballes einzupressen, um Wasserverlust zu umgehen.

Die Kalibrierung der Pipette erfolgt durch einige Wägungen mit Wasser-, bzw. Quecksilberfüllung bis zu verschiedenen Marken. Die Ausdehnung des Glases wird durch eine Wägung bei höherer Temperatur ermittelt, ist aber so gering, dass sie meist vernachlässigt werden kann. Über die Entleerung der Pipette behufs Analyse ist noch folgendes zu bemerken: haben sich bei Zimmertemperatur Salze ausgeschieden, die den unteren Ausfluss versperren, so genügt es, das untere Rohrende bis a mit Wasser zu füllen und die Spitze der Pipette bei geöffnetem Hahn und aufgesetzter Kappe in ein Becherglas mit etwas Wasser zu hängen. Dann beginnt ein sichtbares Ausströmen der spezifisch schwereren Lösung in das Becherglas, während das reine Wasser immer wieder in die Pipette nachsteigt.

Fig. 15.

Stehen nur geringe Mengen festen Stoffes zur Verfügung, so bietet die Benutzung des Apparates zur Löslichkeitsbestimmung, der in Fig. 16 (S. 74) abgebildet ist (van Deventer-Goldschmidt), gewisse Vorteile.

A ist ein Glaszylinder, der an beiden Seiten mittels durchbohrter Kautschukpfropfen S und B abgeschlossen wird. In diesen Zylinder bringt man den festen Stoff mit der betreffenden Flüssigkeit zusammen. Die Rührung erfolgt mittels des gläsernen Zentrifugalrührers HAOF nach Witt. Er besteht aus einem unten birnförmigen Glaskörper OF, der vier Öffnungen besitzt, von denen je zwei sich diametral gegenüber liegen. Der Stiel H des Rührers durchsetzt das Glasrohr G, das sich in dem Pfropfen S befindet, und wird mittels der Schnurscheibe K durch einen Motor in schnelle Umdrehung versetzt. K ruht dabei auf der schräg abgeschnittenen Röhre G.

Das Rohr W durchsetzt den Pfropfen B und enthält an der verjüngten Stelle einen Bausch aus Baumwolle oder Platinwolle, der als Filter dient. Der Glasstopfen D, an den die Glasstange DE angeschmolzen ist[1]), schliesst W gegen die Lösung ab, solange die Rührung stattfindet. Ist Sättigung eingetreten, so lüftet man D, indem man ED in die Höhe

[1]) Bei Arbeiten bei höheren Temperaturen wird infolge der ungleichen Ausdehnung der verschiedenen Glassorten häufig D in W fest eingeklemmt. Man ersetzt dann den Glasstopfen vorteilhaft durch einen bei D befestigten Gummistopfen.

zieht, und saugt bei z. Die gesättigte Lösung tritt nun nach Filtration durch W in das vorher gewogene Gläschen R; hat sich dort eine genügende Menge Flüssigkeit angesammelt, so nimmt man den ganzen Apparat schnell aus dem Thermostaten, trocknet R ab und setzt einen Glasstopfen auf, worauf die Wägung und weitere Analyse stattfindet.

Bei höheren Temperaturen, oder falls die Flüssigkeit, mit der gearbeitet wird, flüchtig ist, verbindet man den Rührer und den Zylinder A derart mittels eines Quecksilberverschlusses, dass die Rührung dennoch stattfinden kann. Häufig führt Überschichten der Lösung mit einem dagegen indifferenten Öle (Paraffinöl, Rüböl) zum gleichen Ziele.

Handelt es sich um Löslichkeitsbestimmungen an zähen Salzmassen, so bedient man sich besser der Meyerhofferschen Vorrichtung, die in Fig. 17 abgebildet ist [1]).

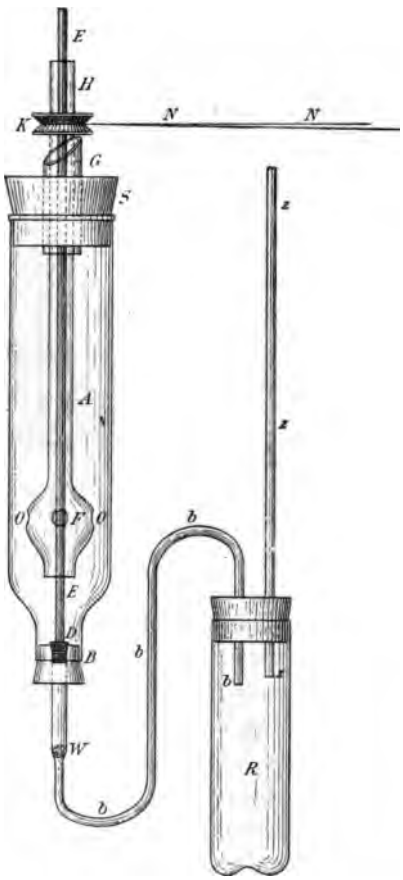


Fig. 16.

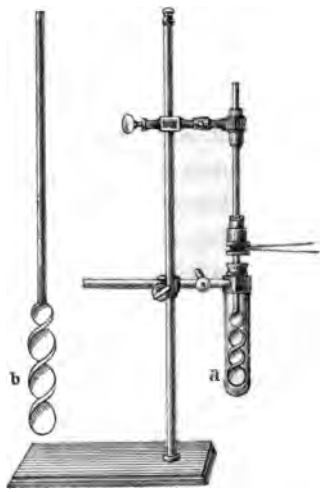


Fig. 17.

Die zweite oben (Seite 70) genannte Methode zur Löslichkeitsbestimmung wird man besonders dann benutzen, wenn es sich um Temperaturen handelt, die nahebei oder oberhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels liegen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 464 (1899).

Nach den oben beschriebenen Verfahren sind viele Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt worden. In Fig. 18 ist das Ergebnis für einige Salze (in Wasser) graphisch dargestellt worden.

Die Ordinaten geben Gewichtsteile Salz in 100 Gewichtsteilen Wasser an, während auf die Abszissen die Temperaturen aufgetragen sind.

In der Figur lassen sich drei verschiedene Fälle unterscheiden:

1. Die Löslichkeit steigt bei Temperaturerhöhung.

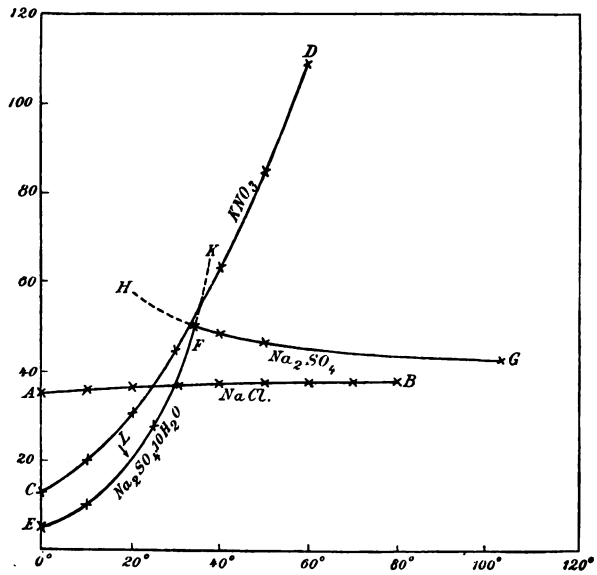


Fig. 18.

Dieser Fall kommt am häufigsten vor, z. B. bei KNO_3, $Na_2SO_4 . 10H_2O$ (Glaubersalz).

2. Die Löslichkeit nimmt bei Temperaturerhöhung ab; dieser Fall tritt ein beim Na_2SO_4-Anhydrid, den Calciumsalzen vieler organischer Säuren (Calciumsuccinat, citronensaurer Kalk).

3. Die Löslichkeit ändert sich nicht mit der Temperatur; sehr angenähert trifft dies beim Chlornatrium zu.

Wir wollen jetzt die Kurve, die die Löslichkeiten eines Stoffes bei verschiedenen Temperaturen darstellt, seine sogenannte Löslichkeitskurve, etwas näher betrachten und denken uns, dass es sich um die Löslichkeit eines Salzes in Wasser handle.

Die Punkte a, b, c auf der Kurve in Fig. 19 geben die Zusammensetzung der bei den Temperaturen t_1, t_2, t_3 gesättigten Lösungen an, d. h. diese Punkte stellen die Anzahl der Gramme des Salzes dar, die sich bei diesen Temperaturen in 100 g Wasser lösen.

Die Punkte $a_{,,}$ $b_{,,}$ $c_{,}$ beziehen sich dann auf Lösungen, die bei den Temperaturen t_1, t_2, t_3 eine grössere Menge Salz pro 100 g Wasser enthalten, als sie enthalten würden, wenn sie bei den betreffenden Temperaturen gesättigt wären. (Übersättigte Lösungen.) Die Punkte $a_{,,,}$ $b_{,,,}$ $c_{,,}$ geben die Zusammensetzung von Lösungen an, die bei den Temperaturen t_1, t_2, t_3 weniger Salz pro 100 g Wasser enthalten, als sie enthalten würden, wenn sie bei den betreffenden Temperaturen gesättigt wären. (Ungesättigte Lösungen.)

Die Lösungen, deren Zusammensetzung von den Punkten der Löslichkeitskurve dargestellt wird, die gesättigten Lösungen also, befinden sich bei den zugehörigen Temperaturen in stabilem Gleichgewicht. Dieses ist nicht der Fall mit den übersättigten Lösungen; sie werden, wenn möglich, ihren Überschuss an Salz fallen lassen und in den stabilen Zustand übergehen. Den Zustand dieser übersättigten Lösungen nennt man metastabil.

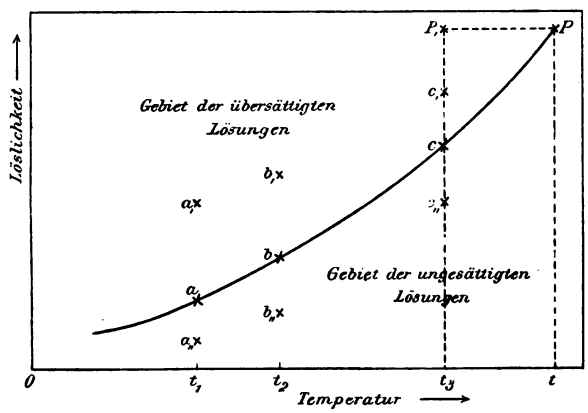


Fig. 19.

Wie können wir nun eine übersättigte Lösung bereiten, z. B. eine solche, deren Zusammensetzung dem Punkte P_1 entspricht?

Erwärmen wir Salz und Wasser zusammen bis zu derjenigen Temperatur t, bei der gerade die letzte Spur des Salzes in Lösung tritt, so können wir sagen, dass die Lösung gerade bei t^0 gesättigt ist, und ihre Zusammensetzung wird dann von dem Punkte P angegeben.

Kühlen wir jetzt die Lösung vorsichtig ab, bis die Temperatur auf t_3 gesunken ist, wobei wir dafür sorgen, dass sich während der Abkühlung keine Krystalle aus der Lösung absetzen können (wir gehen dann die Linie PP_1 und nicht Pc entlang!), so befindet sich nach der Abkühlung bei der Temperatur t_3 so viel Salz in Lösung, wie der Punkt P_1 angibt; das ist also ein grösserer Betrag, als bei t_3 in der Lösung sein

würde, wenn dieselbe bei dieser Temperatur gesättigt wäre, denn die Zusammensetzung der bei t_3 gesättigten Lösung wird durch den Punkt c wiedergegeben. Die Lösung ist also jetzt bei der Temperatur t_3 übersättigt.

Denselben Zustand hätten wir nun aber auch erreichen können, indem wir der Lösung, die bei der Temperatur t_3 gesättigt ist, und deren Zusammensetzung durch den Punkt c angegeben wird, bei dieser Temperatur durch Verdampfung Wasser entzogen hätten. Geschieht dies vorsichtig, und vermeidet man Krystallbildung, so steigt die Konzentration der Lösung, und wir kommen die Linie cP_1 entlang in den Punkt P_1.

Bringt man einen äusserst kleinen Krystall des gelösten Stoffes oder eines mit ihm isomorphen Stoffes (d. h. eines Stoffes, der in der gleichen Krystallform krystallisiert) mit der übersättigten Lösung in Berührung, so wird durch diesen „Keim" der metastabile Zustand der Lösung aufgehoben, und es tritt der stabile Zustand ein, d. h. es krystallisiert so viel festes Salz aus, dass die Konzentration der Lösung wieder dem Punkte c entspricht: sie ist wieder bei der Temperatur t_3 gesättigt.

Kühlt man die übersättigte Lösung sehr weit unter ihre Sättigstemperatur ab, so kann auch ohne Berührung mit einem Krystall die Übersättigung aufgehoben werden.

In den Fällen, wo die Übersättigung durch einen Keim des gelösten Stoffes aufgehoben werden kann, liegt es auf der Hand zu fragen: welche Gewichtsmenge genügt zum Hervorrufen der Krystallisation?

Die Beantwortung dieser Frage wurde für übersättigte Natriumchloratlösungen (eine Lösung von 107 g Natriumchlorat in 100 g Wasser bleibt bei Zimmertemperatur auf unbestimmte Zeit übersättigt) von Ostwald[1]) in folgender Weise erzielt: Tropfen einer übersättigten Natriumchloratlösung wurden mit verschiedenen, äussert geringen Mengen festen Natriumchlorats in Berührung gebracht, und dann wurde untersucht, welche Menge Natriumchlorat die Krystallisation gerade noch hervorrief, und welche Menge wirkungslos war.

Das feste Natriumchlorat wurde durch Verreiben mit Quarzpulver verdünnt, und zwar, wie es bei den Homöopathen gebräuchlich ist.

So wurde z. B. 1 g Chlorat mit 9 g Quarzpulver verrieben; 1 g dieses Gemisches (also $^1/_{10}$ g Chlorat enthaltend) wurde weiter mit 9 g Quarzpulver verrieben; es entstand dann ein Gemisch, das pro g $\frac{1}{10} \cdot \frac{1}{10} = (\frac{1}{10})^2 = \frac{1}{100}$ g Chlorat enthielt usw.

1 g der n^{ten} Mischung enthielt demnach $(\frac{1}{10})^n$ g Natriumchlorat.

Mit diesen Mischungen wurden nun die Tropfen der übersättigten Natriumchloratlösung in Berührung gebracht (geimpft). Dabei stellte sich

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 289 (1897).

heraus, dass $^1/_{10}$ mg der fünften Mischung die Krystallisation hervorrief, während $^1/_{10}$ mg der sechsten Mischung wirkungslos war. Hieraus ergibt sich, dass $0{\cdot}0001 . (\frac{1}{10})^5$ g $= {}^1/_{1000\,000}$ mg festes Natriumchlorat zur Aufhebung der Übersättigung genügt.

Wir haben bisher nur den Fall ins Auge gefasst, wo es sich um das Gleichgewicht zwischen einem festen Stoffe und einer Flüssigkeit handelt. Schon etwas verwickelter gestalten sich die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen einem festen Stoffe und zwei Flüssigkeiten. Von diesen Erscheinungen wollen wir hier einen Fall behandeln, der nicht nur für die Toxikologie, sondern auch für die Physiologie von hervorragender Bedeutung ist. Zum richtigen Verständnis müssen wir jedoch etwas weiter ausholen.

Wird überschüssiges Jod bei konstanter Temperatur mit Wasser geschüttelt, so entsteht eine gesättigte wässerige Jodlösung. Setzt man zu dieser wässerigen Lösung etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und schüttelt das Ganze durch, so entstehen zwei Flüssigkeitsschichten, sobald man das Gemisch ruhig stehen lässt: der Schwefelkohlenstoff sammelt sich infolge seiner grösseren Dichte im unteren Teil des Gefässes, während die leichtere, wässerige Lösung oben schwimmt. Dabei färbt sich der Schwefelkohlenstoff braun, bzw. das Chloroform violett, denn das Jod tritt zum grössten Teil in diese untere Schicht über, während die wässerige Lösung nur schwach braun gefärbt bleibt.

Dieses Verfahren, das also dazu dienen kann, der wässerigen Lösung das Jod zu entziehen, nennt man „Ausschütteln". In der Toxikologie findet es vielfach Anwendung, z. B. bei der Trennung der Alkaloide.

Es liegt wohl auf der Hand, zu fragen, ob man in der geschilderten Weise der wässerigen Jodlösung alles Jod entziehen kann. Die Antwort lautet verneinend.

Bringt man irgend einen Stoff, wie hier das Jod (auch für Flüssigkeiten gelten unsere Betrachtungen) in gleichzeitige Berührung mit verschiedenen Lösungsmitteln, die sich (praktisch) gegenseitig nicht lösen (nicht miteinander mischbar sind), die jedoch jede für sich den betreffenden Stoff aufzulösen vermögen, und schüttelt man das Ganze so lange, bis keine Änderung weiter stattfindet, d. h. also, bis Gleichgewicht eingetreten ist, so ergibt sich: wie gross auch die Löslichkeit des betreffenden Stoffes in einem der Lösungsmittel sein mag, wieviel auch der Überschuss eines der Lösungsmittel betrage, der genannte Stoff verteilt sich stets zwischen die beiden Lösungsmittel, und zwar nach einer ganz bestimmten Regel; diese Regel lautet: die Mengen eines Stoffes, die bei einer bestimmten Temperatur von gleichen Raumteilen zweier nicht mischbaren

Flüssigkeiten beim Ausschütteln aufgenommen werden, stehen zueinander in einem konstanten Verhältnis. Man nennt dieses Gesetz das Teilungsgesetz. Es wurde 1872 von Berthelot und Jungfleisch zuerst ausgesprochen.

Bringen wir eine bestimmte Menge Jod mit beliebigen Mengen Wasser und Schwefelkohlenstoff zusammen, und bestimmen wir nach dem „Ausschütteln" die Mengen Jod, die in einem beliebigen Volumen der wässerigen und in dem gleichen Volumen der Schwefelkohlenstoffschicht vorhanden sind, so finden wir für das Verhältnis dieser Mengen bei einer bestimmten Temperatur stets dieselbe Zahl.

So findet man z. B. bei 18°:

In 10 ccm der wässer. Lösung sind vorhanden g Jod	In 10 ccm der Schwefelkohlenstofflösung sind vorhanden g Jod	Verhältnis
0·0016	0·66	410
0·0010	0·41	410

Die Zahlen der dritten Kolumne wurden erhalten, indem man die Zahlen der zweiten durch die der ersten dividierte: man nennt sie den Teilungskoeffizienten des Jods zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser. Die Zahl sagt also aus, dass nach dem „Ausschütteln" bei 18° von Jod mit Wasser und Schwefelkohlenstoff in jedem Volumen Schwefelkohlenstofflösung eine 410 mal grössere Menge Jod vorhanden ist, als in demselben Volumen der wässerigen Lösung. Hieraus ergibt sich sofort, dass wir durch einmaliges „Ausschütteln" das Jod der wässerigen Lösung nicht vollständig entziehen können. Stets wird ein gewisser, wenn auch geringer Teil in der wässerigen Lösung zurückbleiben. Durch Wiederholung des Ausschüttelns lässt sich dieser Teil natürlich (praktisch) auf Null bringen.

Das Verteilungsgesetz spielt eine wichtige Rolle in der von Overton und von Hans Meyer entwickelten Theorie über die Narkose, doch können wir hier nicht näher darauf eingehen[1]).

In der Erklärung der mannigfaltigen Erscheinungen auf dem weiten Gebiete der Gleichgewichte herrschte bis vor etwa 15 Jahren vielfach grosse Unklarheit, da leitende Prinzipien bei der Experimentalforschung fehlten.

Gestützt auf die sog. Phasenregel[2]) von Gibbs haben nun be-

---

[1]) Overton, Studien über die Narkose, zugleich ein Beitrag zur allgemeinen Pharmakologie. Jena 1901. Siehe auch Sammelreferat von Kochmann im Biochem. Zentralblatt 4, 689 (1906).

[2]) Zur Erläuterung des Begriffes „Phase" sei darauf hingewiesen, dass, wenn in einem Raum z. B. Wasser und Wasserdampf nebeneinander vorhanden sind, oder Eis und Wasserdampf: Wasser und Dampf, bzw. Eis und Dampf, die Phasen der betreffen-

sonders Bakhuis Roozeboom[1]), van't Hoff[2]), Bancroft[3]) und Meyerhoffer[4]) mit ihren Schülern die allgemeinen Bedingungen studiert, die in derartigen Fällen für das Gleichgewicht massgebend sind. Auch für die Physiologie dürften diese Untersuchungen von hervorragender Bedeutung werden; ein erster Ansatz ist in dieser Richtung bereits von Galeotti[5]) gemacht worden, doch würde eine eingehendere Behandlung an dieser Stelle verfrüht sein.

Die Umwandlungstemperatur.

Bereiten wir in der früher beschriebenen Weise bei verschiedenen Temperaturen, z. B. von 0° an, gesättigte Lösungen von Glaubersalz ($Na_2SO_4 . 10H_2O$), so ergibt sich durch die Analyse derselben, dass bei steigender Temperatur zwischen 0 und 33° die Löslichkeit des Salzes stets zunimmt. (Siehe in Fig. 18 die Kurve EF.) Erhöhen wir die Temperatur über 33°, und setzen wir unsere Löslichkeitsbestimmungen fort, so stellt sich heraus, dass die Löslichkeitskurve (FG) oberhalb dieser Temperatur mit der Kurve EF nicht eine kontinuierlich verlaufende Linie bildet, sondern dass bei 33° ein Knick vorhanden ist, d. h., dass die Änderung der Löslichkeit pro Grad von 33° an plötzlich einen ganz anderen Wert hat als bis dahin.

So lieferten entsprechende Löslichkeitsbestimmungen, die Loewel[6]) ausgeführt hat, folgende Zahlen, die angeben, wieviele Gramme Salz pro 100 g Wasser in der gesättigten Lösung vorhanden sind.

Sättigung an $Na_2SO_4 . 10H_2O$		Sättigung an Na_2SO_4	
31·84°	40	32·65°	49·78
32·65°	49·78	50°	47

den Systeme bilden. In gleicher Weise handelt es sich in dem System: gesättigte Lösung—Wasserdampf um drei Phasen: festes Salz (das am Boden liegt), Lösung und Dampf. Jede Phase bildet ein homogenes Ganze, das sich mittels mechanischer Mittel von den übrigen Phasen trennen lässt.

[1]) Die Bedeutung der Phasenlehre. Leipzig 1900. Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre. Braunschweig 1901 und 1904.

[2]) Vorlesungen über die Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897.

[3]) The Phaserule, Ithaca 1897. Vgl. besonders Findlay, The Phaserule and its applications, New-York and Bombay 1904, das den Stoff in elementarer Darstellung bringt. In neuer Bearbeitung unter dem Namen: „Einführung in die Phasenlehre und ihre Anwendungen" als Band 6 des Handbuches für angewandte physikalische Chemie, herausgegeben von G. Bredig, Leipzig 1907.

[4]) Die Phasenregel und ihre Anwendungen. Leipzig und Wien 1893.

[5]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 492 (1903); **42**, 330 (1904); **44**, 461 (1905); **48**, 473 (1906). La Franca, ibid. **48**, 481 (1906).

[6]) Annales de chimie et de physique (3) **29**, 62 (1850); **37**, 155 (1853); **49**, 32 (1857).

Änderung der Löslichkeit pro Grad $\frac{49{\cdot}78 - 40}{0{\cdot}81} = 12{\cdot}1.$

Änderung der Löslichkeit pro Grad $\frac{47 - 49{\cdot}78}{17{\cdot}35} = -0{\cdot}16.$

Nehmen wir das Salz, das in der gesättigten Lösung am Boden liegt, heraus und stellen durch Analyse seine Zusammensetzung fest, so finden wir, dass dasselbe nicht mehr $Na_2SO_4 . 10H_2O$ (Glaubersalz) ist, sondern dass wir es mit einem anderen Salze, dem Na_2SO_4-Anhydrid zu tun haben.

Wir können also sagen: oberhalb 33° ist das Glaubersalz nicht existenzfähig, es wandelt sich dann in sein Anhydrid um. Dieses Salz hat seine eigene Löslichkeit (bzw. Löslichkeitskurve FG); der erwähnte Knick bei 33° rührt also daher, dass bei dieser Temperatur ein anderer Bodenkörper auftritt.

Hat sich das Glaubersalz durch Erwärmen auf mehr als 33° in das Anhydrid umgewandelt (unter gleichzeitiger Abspaltung der 10 Molekeln Krystallwasser), und kühlt man das neu entstandene System unter diese Temperatur ab, so wird das Krystallwasser von dem Anhydrid wieder aufgenommen, unter Rückbildung des Hydrates, des Glaubersalzes. Diesen reversiblen Vorgang können wir durch das Schema zum Ausdruck bringen:

$$Na_2SO_4 . 10H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10H_2O^{1}).$$

Während Glaubersalz sich oberhalb 33° völlig in das zweite System umwandelt, wird umgekehrt unterhalb dieser Temperatur aus dem zweiten System solange Glaubersalz entstehen, bis das zweite System völlig verschwunden ist. Bei 33° können beide Systeme nebeneinander bestehen bleiben. Diese Temperatur, oberhalb der sich das Glaubersalz in das Anhydrid umwandelt, nennt man die Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes.

Bringen wir das zweite System in ein Gefäss und kühlen es sehr langsam unter die Umwandlungstemperatur ab, indem wir dafür Sorge tragen, dass die Gegenwart von „Keimen" des ersten Systems völlig ausgeschlossen ist, so können wir auch unterhalb dieser Temperatur das Anhydrid als Bodenkörper erhalten. Es befindet sich dann aber im metastabilen Zustande: eine äusserst geringe Spur Glaubersalz genügt, um die völlige Umwandlung in $Na_2SO_4 . 10H_2O$ herbeizuführen. Das Verhalten erinnert also an die Erscheinungen, die wir früher (vgl. Seite 77) bei übersättigten Lösungen kennen gelernt haben.

---

[1]) Streng genommen, müssten wir in der Gleichung auch die Tatsache zum Ausdruck bringen, dass das gebildete Anhydrid mit dem abgespaltenen Krystallwasser eine gesättigte Lösung bildet. Zur Darstellung des allgemeinen Verlaufes der Erscheinung eignet sich indessen die gegebene Gleichung ganz gut.

Aus Fig. 18 ersehen wir, dass bei der Umwandlungstemperatur die Löslichkeiten der beiden Systeme, die sich ineinander umwandeln können, gleich sind: es schneiden sich ja dort die Löslichkeitskurven beider Systeme.

Kühlen wir eine in bezug auf Na_2SO_4 bei z. B. 35° gesättigte Lösung, die mit überschüssigem Na_2SO_4 in Berührung ist, unter die Umwandlungstemperatur ab, so lässt sich also, falls man Keime von $Na_2SO_4 . 10H_2O$ fernhält, die Kurve GF über F hinaus verfolgen, d. h. es lassen sich gesättigte Lösungen von Na_2SO_4 auch unterhalb der Umwandlungstemperatur herstellen. Der Punkt H z. B. gibt die Zusammensetzung einer derartigen Lösung bei 20° an. Dieselbe ist, wie sich aus Fig. 18 ergibt, in bezug auf $Na_2SO_4 . 10H_2O$ übersättigt. Die Zusammensetzung der gesättigten Lösung von Glaubersalz wird ja bei 20° durch den Punkt L angegeben. Bringt man jetzt einen Glaubersalzkrystall in die Lösung, so wird sich der Bodenkörper sofort in Glaubersalz umwandeln, und es wird infolgedessen so viel davon auskrystallisieren, dass die Lösung den Gehalt erreicht, der dem Punkte L entspricht.

Die hier am Glaubersalz beschriebenen Umwandlungen findet man mutatis mutandis bei anderen krystallwasserhaltigen Salzen wieder. Noch manche andere interessante Erscheinung, die mit dem Bestehen einer Umwandlungstemperatur zusammenhängt, könnten wir hier beschreiben, doch lieber wollen wir von den verschiedenen Methoden, die zur Bestimmung einer Umwandlungstemperatur benutzt werden können[1]), zwei an einfachen Beispielen erläutern.

Das Quecksilberjodid HgJ_2 gehört zu der Gruppe der polymorphen Stoffe, das sind Stoffe, die bei gleicher chemischer Zusammensetzung in verschiedenen Krystallformen krystallisieren können. Es sind zwei Modifikationen des Quecksilberjodids bekannt: eine rote, die tetragonal ist, und eine gelbe rhombische.

Wird das rote Jodid erwärmt, so wandelt es sich bei Überschreitung der Umwandlungstemperatur in die gelbe Modifikation um. Wird die gelbe Modifikation ohne weitere Vorsichtsmassregeln unter die Umwandlungstemperatur abgekühlt, so erfolgt die Rückbildung der roten Modifikation.

Wir können diese Vorgänge durch das Schema:

$$HgJ_2 \text{ (rot)} \rightleftarrows HgJ_2 \text{ (gelb)}$$

zum Ausdruck bringen.

---

[1]) Vgl. Reicher, Zeitschr. f. Krystallographie 8, 593 (1884). Ernst Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 53 und 535 (1894); 16, 453 (1895); 25, 300 (1898); 30, 623 (1899); 30, 601 (1899); 31, 164 (1899). van't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897, S. 33. Siehe auch die in den Noten 1, 2, 3, 4 auf Seite 80 zitierten Werke.

Da sich in diesem Falle die beiden Systeme durch ihre Farbe deutlich unterscheiden, braucht man zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur das rote Jodid nur bei langsam ansteigender Temperatur im Reagensrohr zu betrachten und festzustellen, bei welcher Temperatur der Farbenwechsel eintritt. Die Untersuchungen von Rodwell[1]) und Schwarz[2]) haben ergeben, dass er bei 126° stattfindet. Oberhalb 126° wandelt sich also das rote Jodid in die gelbe Modifikation um, unterhalb 126° die gelbe in die rote.

Kühlt man indes das gelbe Jodid sehr vorsichtig unter 126° ab, und zwar unter Ausschluss von Krystallen der roten Modifikation, so bleibt es auch unterhalb dieser Temperatur bestehen, befindet sich dann aber im metastabilen Zustand. Zusatz einer Spur des roten Jodids ruft dann die Umwandlung der ganzen Masse in die rote Modifikation hervor. Nur bei 126° sind beide Modifikationen neben einander beliebig lange existenzfähig, d. h. im Gleichgewicht.

Die zweite Methode zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen, die hier beschrieben werden soll, ist die sog. dilatometrische. Das ihr zugrunde liegende Prinzip ist, dass bei den meisten Umwandlungen das spezifische Volumen, d. i. das Volumen eines Gramms der vor, bzw. nach der Umwandlung vorhandenen Stoffe ein verschiedenes ist, dass also die Umwandlung selbst von einer Volumenänderung begleitet ist. Als Beispiel wollen wir eine Umwandlung des Zinns näher betrachten, die von Cohen und van Eijk[3]) in dieser Richtung studiert worden ist.

Zufällige Beobachtungen in Ländern, wo im Winter sehr tiefe Temperaturen herrschen, sowie speziell dazu angestellte Vorversuche hatten ergeben, dass das allbekannte weisse Zinn beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen sich in eine Modifikation von grauer Farbe umwandelt, die sich durch Erwärmen wieder in die weisse Form überführen lässt. Dass die Umwandlung der weissen Form in die graue Modifikation von einer beträchtlichen Ausdehnung begleitet ist, zeigt schon die einfache Tatsache, dass sich das weisse Metall beim Abkühlen mit zahllosen grauen, warzenähnlichen Aufblähungen bedeckt (siehe Fig. 20).

Das spezifische Volumen des grauen Zinns ist also grösser als das des weissen[4]).

---

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. **173**, 1141 (1882).

[2]) Preisschrift Göttingen 1892, Seite 15, wo sich auch Literaturangabe findet.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 601 (1899); **33**, 57 (1900); **35**, 588 (1900); **36**, 513 (1901); **48**, 243 (1904). Chemisch Weekblad **2**, 450 (1905).

[4]) Da das spezifische Volumen gleich dem reziproken Werte des spezifischen Gewichts ist, ist also das spezifische Gewicht des grauen Zinns kleiner als das des weissen.

Handelt es sich nun darum, die Umwandlungstemperatur der Umwandlung: graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn aufzusuchen, so benutzt man das in Fig. 21 abgebildete Dilatometer. Das Glasgefäss A wird mit Hilfe des Trichters C mit einem Gemische von grauem und weissem Zinn beschickt; sodann wird der Trichter bei B abgeschnitten und die Glaskapillare BC angeschmolzen. Das Gefäss A und ein Teil der Kapillare werden nun mit irgend einer indifferenten Flüssigkeit, z. B. Öl oder Petroleum, gefüllt. Zu diesem Zwecke verbindet man

Fig. 20.

die Pipette HPH, die die Sperrflüssigkeit enthält, mittels eines dickwandigen Gummischlauches mit der Kapillare bei C und entfernt die Luft aus ABCHP, indem man H (wo sich der Pfeil in der Figur befindet) an eine Wasserstrahlluftpumpe anschliesst. Dabei entweichen die Luftblasen durch die Flüssigkeit in P; ist die Luft entfernt worden, so unterbricht man die Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe und lässt die Flüssigkeit (indem man HPH vertikal hält) nach A zurückschlagen. Dies wird wiederholt, bis sich AB ganz und die Kapillare BC teilweise mit der Sperrflüssigkeit gefüllt haben. Steht dieselbe zufälligerweise etwas zu hoch in der Kapillare, so entfernt man den Überschuss durch Einführung

Die bisher nur vorläufigen Versuche haben dementsprechend ergeben, dass bei etwa 16° das spezifische Gewicht des weissen Zinns = 7·28, das des grauen = 5·8 ist.

(bei C) eines vor der Lampe sehr fein ausgezogenen Haarröhrchens, das an die Wasserluftpumpe angeschlossen wird.

Hinter die Kapillare BC wird eine Millimeterskala aus Papier (Millimeterpapier) oder Porzellan angebracht, die die Höhe des Flüssigkeitsniveaus in BC abzulesen gestattet.

Darauf taucht man das Dilatometer in einen Thermostaten, dessen Temperatur z. B. 5° beträgt. Nach einer Viertelstunde hat das Zinn diese Temperatur angenommen. Liegt sie unterhalb der gesuchten Umwandlungstemperatur, so wird das Flüssigkeitsniveau in der Kapillare ansteigen: es bildet sich ja dann das graue Zinn auf Kosten des weissen, und diese Umwandlung bedingt eine Volumenzunahme, die sich durch eine Steigung der Flüssigkeit in der Kapillare verraten muss.

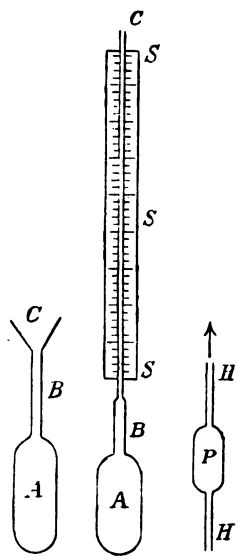


Fig. 21.

Erhöhen wir die Temperatur über die Umwandlungstemperatur, so wird das graue Zinn sich in die weisse Modifikation umwandeln und ein Fallen der Flüssigkeit in der Kapillare herbeiführen. Man sucht nun durch Interpolation der erhaltenen Werte, auf welcher Temperatur der Thermostat erhalten werden müsste, damit der Flüssigkeitsfaden keine Verschiebung mehr zeigt. Diese Temperatur ist dann die gesuchte Umwandlungstemperatur: bei dieser können ja die beiden Modifikationen nebeneinander bestehen, ohne sich ineinander umzuwandeln, d. h. ohne dass eine Volumenänderung eintritt.

So wurde bei einem Versuch gefunden:

Temperatur	Zeit in Stunden	Steigung der Flüssigkeit in der Kapillare	Steigung pro Stunde
— 5°	25	100	4
0	15	37·5	2·5
5	12	6	0·5
10	17	0·85	0·05
17	15	0·60	0·04
20	24	— 0·96	— 0·04

Während also bei 17° die Steigung pro Stunde 0·04 mm betrug, ist dieselbe bei 20° gleich — 0·04 mm. Eine einfache Interpolation ergibt für die Umwandlungstemperatur 18·5°.

Unterhalb 18·5° ist demnach die graue Modifikation des Zinns die stabile Form, während die weisse, altbekannte Form dann metastabil ist.

Wir kommen also zu dem überraschenden Ergebnis, dass alle Zinngegenstände, wie wir sie im täglichen Leben kennen, sich in einem metastabilen Gleichgewichtszustand befinden. Nur an warmen Tagen, wenn die Temperatur oberhalb 18.5° liegt, ist ihr Zustand ein stabiler.

In derselben Weise, wie man eine metastabile Lösung von Natriumsulfat, die in bezug auf Glaubersalz übersättigt ist (vgl. H in Fig. 18), durch „Impfung" mit einem Glaubersalzkrystall zwingen kann, den bei der betreffenden Temperatur stabilen Gleichgewichtszustand anzunehmen, kann das weisse Zinn, das sich unterhalb seiner Umwandlungstemperatur ebenfalls im metastabilen Gleichgewicht befindet, zum Übergang in die stabile graue Form veranlasst werden, indem man es mit einem Krystall dieser Form in Berührung lässt, impft[1]). In dieser Weise sind die Warzen auf dem in Fig. 20 abgebildeten Zinnblock entstanden; sie werden stets grösser, wenn man den Block unterhalb 18.5° aufbewahrt. Da die Umwandlung schliesslich zum völligen Zerfall des Metalls führt, ist dieser Erscheinung der Name „Zinnpest" beigelegt worden.

Zum Schlusse noch einige Worte über

Lösungen fester Stoffe in festen Stoffen.

Viele Stoffe, die bei verschiedener chemischer Zusammensetzung gleiche Krystallform besitzen (isomorphe Stoffe) können in verschiedenem Verhältnis zusammen krystallisieren und bilden dann als Mischkrystalle eine feste Lösung [van't Hoff][2]). Bei der Besprechung der Diffusionserscheinungen werden wir einige andere Fälle dieser Art kennen lernen[3]).

---

[1]) Auf Einzelheiten können wir an dieser Stelle nicht weiter eingehen, doch verweise ich dafür auf die Seite 80, Fussnote 1, 2, 3, 4 angegebene Literatur.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 322 (1890).

[3]) Literaturangabe bei Bodländer, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Beilage 12, 52 (1899). Siehe auch die in den Fussnoten 1, 2, 3, 4 auf Seite 80 zitierten Werke. Ferner Bruni, Über feste Lösungen, in Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. 6, Stuttgart 1901.

Siebenter Vortrag.

Das Gleichgewicht (Fortsetzung).

Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten.

Schüttelt man bei konstanter Temperatur und bei konstantem Druck eine Flüssigkeit, z. B. Wasser, mit einem Gase, z. B. Kohlendioxyd, das sich darin löst, so wird nach einer gewissen Zeit nicht mehr Gas von der Flüssigkeit aufgenommen werden: es ist Gleichgewicht eingetreten. Dieses Gleichgewicht wird nun von einem 1830 von Henry zuerst ausgesprochenen Gesetze beherrscht.

Es lautet: die von einer gegebenen Menge Flüssigkeit bei konstanter Temperatur aufgelöste Gewichtsmenge eines Gases ist dem Drucke des Gases proportional; oder auch: eine gegebene Menge Flüssigkeit löst bei konstanter Temperatur stets dasselbe Volumen eines bestimmten Gases, unabhängig von dem Druck des Gases.

Wenn also eine gewisse Menge Wasser bei einer bestimmten Temperatur 1 g Kohlendioxyd von 1 Atmosphäre auflöst, so wird dieselbe Menge Wasser 2 g Kohlendioxyd von 2 Atmosphären lösen; diese 2 g Kohlendioxyd haben ja bei 2 Atmosphären dasselbe Volumen, wie 1 g bei 1 Atmosphäre.

Handelt es sich um die Löslichkeit eines Gemisches von verschiedenen Gasen in einer Flüssigkeit, so gilt das Daltonsche Gesetz, das besagt, dass, wenn ein Gemisch von Gasen sich in einer Flüssigkeit löst, jede Komponente ihrem eigenen Partialdruck proportional in Lösung tritt. Dieses Gesetz lässt sich auch in folgender Form aussprechen: wenn ein Gemisch von Gasen sich in einer Flüssigkeit löst, so löst jedes Gas sich derart auf, als wenn die andern Gase nicht zugegen wären.

Man beachte indessen, dass diese beiden Gesetze nur dann streng gültig sind, wenn die betreffenden Gase wenig löslich sind, und ihr Druck einige Atmosphären nicht übersteigt.

Der Absorptionskoeffizient eines Gases in einer Flüssigkeit ist nach Bunsen das Volumen dieses Gases, umgerechnet auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck, das von 1 ccm dieser Flüssigkeit absorbiert werden würde, falls der Druck des Gases 760 mm betrüge.

Hat man z. B. gefunden, dass V Volumina einer Flüssigkeit ein Volumen v eines Gases bei der Temperatur t° und dem Drucke p absorbiert haben, so reduziert Bunsen das gemessene Gasvolumen v zunächst auf 0° und 760 mm.

Nun ist das Volumen v, gemessen bei der Temperatur t° und dem Drucke p mm bei 0° und dem Drucke p mm gleich $\frac{v}{1+\alpha t}$, wenn α den Ausdehnungskoeffizienten der Gase $= \frac{1}{273}$ vorstellt.

Das Volumen $\frac{v}{1+\alpha t}$, gemessen bei p mm, nimmt bei 760 mm das Volumen:

$$\frac{p}{760} \cdot \frac{v}{1+\alpha t}$$ ein.

Dieses Volumen wurde nun von dem Flüssigkeitsvolumen V bei p mm Druck absorbiert; bei einem Drucke von 760 mm wird also nach dem Henryschen Gesetze ein Volumen, das $\frac{760}{p}$ mal so gross ist, absorbiert. d. i. also:

$$\frac{760}{p} \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{v}{1+\alpha t} = \frac{v}{1+\alpha t}.$$

1 ccm der Flüssigkeit absorbiert somit:

$$\frac{1}{V} \frac{v}{1+\alpha t} = \frac{v}{V(1+\alpha t)} \text{ ccm}$$

des Gases. Diesen Wert stellt nun der Bunsensche Absorptionskoeffizient β vor.

Also: $$\beta_{\text{Bunsen}} = \frac{v}{V(1+\alpha t)}. \quad (1)$$

In neuerer Zeit benutzt man auf Ostwalds Vorschlag als Mass der Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit vielfach eine andere Grösse, die man die Löslichkeit des Gases nennt.

Die Löslichkeit bei t° ist das Gasvolumen, das bei dieser Temperatur t° von der Volumeneinheit (1 ccm) der betreffenden Flüssigkeit aufgenommen wird.

Wird z. B. bei t° ein Volumen von v ccm des Gases von V ccm der Flüssigkeit absorbiert, so ist die Löslichkeit bei dieser Temperatur:

$$\lambda_{\text{Ostwald}} = \frac{v}{V}. \quad (2)$$

Die Gleichungen (1) und (2) ergeben:

$$\lambda_{\text{Ostwald}} : \beta_{\text{Bunsen}} = \frac{v}{V} : \frac{v}{V} \frac{1}{(1+\alpha t)} = 1 : \frac{1}{(1+\alpha t)}$$

$$\lambda_{\text{Ostwald}} = \beta_{\text{Bunsen}} (1+\alpha t).$$

Soll die Löslichkeit eines Gases, z. B. die des Kohlendioxyds, bestimmt werden, so handelt es sich also um die experimentelle Ermittlung der Werte für v und V in Gleichung (2). Dabei ist zu beachten, dass die Löslichkeit von Gasen eine Temperaturfunktion ist; bei steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab.

Der Apparat, der gegenwärtig vielfach zu derartigen Bestimmungen benutzt wird, ist von Ostwald einem Apparate von Heidenhain und Meyer nachgebildet worden (siehe Fig. 22).

Das kalibrierte Rohr A ist mittels eines Kautschukschlauches mit dem Rohre B verbunden. Das Rohr A trägt am obern Ende den Dreiweghahn a. Mittels dieses Hahnes lässt sich A entweder mit einem Gasometer oder mit einer beweglichen, biegsamen Bleikapillare in Verbindung bringen, die zu dem Glaszylinder C führt, der am obern Ende den Dreiweghahn b, unten aber den einfachen Hahn c trägt.

C wird mit der vollständig luftfreien Flüssigkeit gefüllt.

Soll eine Löslichkeitsbestimmung, z. B. in Wasser, ausgeführt werden, so werden A und B mit Quecksilber gefüllt; durch entsprechende Drehung der Hähne a und b lässt sich nun die Luft aus der Kapillare austreiben. Sodann wird a geöffnet, und zwar derart, dass C durch b ausgeschaltet bleibt, und dass das Rohr A mit dem Gasometer in Verbindung steht. Ist nun das Gas in das Rohr A übergeführt worden (in A bringt man zuvor zweckmässig einen Tropfen Wasser, damit das Gas sich mit Wasserdampf sättigen kann), so wird a geschlossen, und man notiert jetzt das Volumen des Gases im Messrohr A, sowie die Temperatur und den Stand des Barometers. Hierauf wird A mit dem Absorptionsgefäss C in Verbindung gebracht; indem man B hebt und die Hähne a und b öffnet, lässt man einen Teil des Gases nach C übertreten, während ein entsprechendes Volumen Wasser bei c ausläuft, das in einer gewogenen Flasche gesammelt und gewogen wird. Sodann wird das Gas, das sich jetzt in C befindet, mit dem dort vorhandenen Wasser so lange bei konstanter Temperatur geschüttelt, bis das Volumen in A sich nicht mehr ändert; dann ist die Absorption beendet.

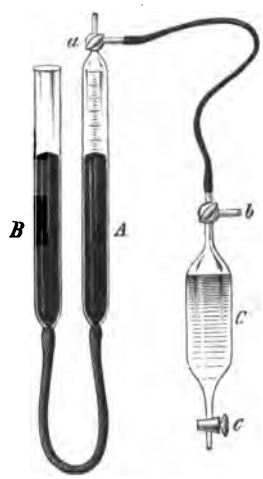


Fig. 22.

Darauf notiert man wiederum das Volumen des Gases im Rohre A, sowie die Temperatur und den Stand des Barometers, und besitzt dann die nötigen Daten zur Berechnung der gesuchten Löslichkeit.

Setzen wir den Fall, dass Temperatur und Barometerstand während des Versuchs konstant geblieben sind, sowie dass A und C sich stets auf derselben Temperatur befanden, so ist die Rechnung folgendermassen zu führen:

Es sei V das Volumen des Absorptionsgefässes C, und V_0 das Volumen des ausgeflossenen Wassers, v_1 das Volumen des Gases im Messrohre A vor dem Versuch, v_2 das Volumen des Gases daselbst nach dem Versuch.

Das absorbierte Gasvolumen ist nun:

$$v_1 - v_2 - V_0,$$

das Volumen der Flüssigkeit, das dieses Volumen des Gases absorbiert hat, ist: $V - V_0$.

Somit ist die gesuchte Löslichkeit bei der betreffenden Temperatur:

$$\lambda = \frac{v_1 - v_2 - V_0}{V - V_0}.$$

Zur Darstellung der gasfreien Flüssigkeit, mit der das Gefäss C zu Anfang des Versuchs gänzlich angefüllt wird, bedient man sich zweckmässig des in Fig. 23 abgebildeten Apparates von Ostwald.

K ist eine Kochflasche, ein sog. Fraktionierkolben, der zur Hälfte mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt wird.

Diese Flasche steht mit einem Rückflusskühler in Verbindung; der Gummischlauch, der die Verbindung herstellt, kann mittels eines Quetschhahnes verschlossen werden. Kühlrohr und Kochflasche werden mit einer Wasserstrahlluftpumpe evakuiert, während die Flüssigkeit erwärmt wird. Man setzt das Sieden so lange fort, bis sich beim Schütteln der Flasche das metallische Klappern hören lässt, das jeder völlig gasfreien Flüssigkeit eigen ist.

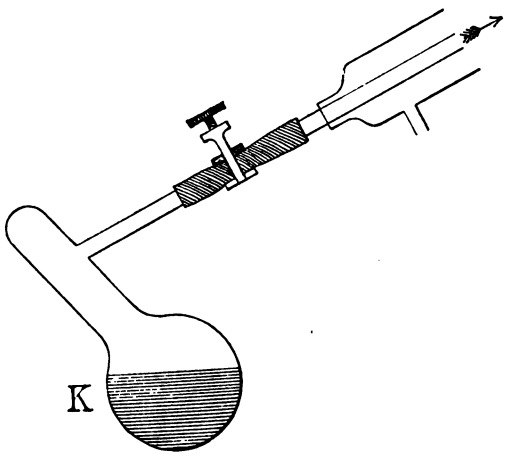


Fig. 23.

Sodann schliesst man den Quetschhahn, nimmt den Kühler fort und verbindet K mit dem Absorptionsgefäss von Fig. 22, das vorher evakuiert wurde. Durch Schütteln und Erwärmen von K lässt man nun, nachdem der Quetschhahn geöffnet worden ist, die Flüssigkeit nach C übertreten und schliesst dieses Gefäss, sobald es sich vollständig gefüllt hat.

Von Bunsen ist seinerzeit eine grosse Anzahl Absorptionskoeffizienten bestimmt worden[1]). Man beachte indes, dass die damals gefundenen numerischen Werte in letzter Zeit verbessert worden sind.

Als allgemeines Ergebnis hat sich herausgestellt, dass die Gase in konzentrierten Salzlösungen, ceteris paribus, weniger löslich sind als in reinem Wasser. In der Praxis benutzt man dieses Verhalten, wenn es sich um ihre Aufbewahrung in Gasometern handelt. Als Sperrflüssigkeiten kommen dann Salzlösungen (z. B. Kochsalzlösung) zur Verwendung, da man in dieser Weise einen grösseren Verlust vermeiden kann, der durch Auflösen des Gases in der betreffenden Flüssigkeit auftreten würde.

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, Braunschweig 1877.

Interessant vom physiologischen Standpunkt ist die Beobachtung Setschenows, dass die Löslichkeit der Kohlensäure in einer 0·6 %igen Chlornatriumlösung, die häufig physiologische Kochsalzlösung genannt wird[1]), bei 15° grösser ist, als die in reinem Wasser bei derselben Temperatur; diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Kohlensäure mit dem Chlornatrium in verdünnter Lösung eine Umwandlung erfährt[2]). Obwohl aus Setschenows Versuchen der Schluss zu ziehen ist, dass auch bei 37° (Körpertemperatur) dasselbe Verhalten eintritt, sind direkte Versuche in dieser Richtung nicht ausgeführt worden.

Die nachstehende Tabelle enthält die Absorptionskoeffizienten einiger wichtiger Gase in verschiedenen Körperflüssigkeiten und reinem Wasser, wie sie von Christian Bohr ermittelt worden sind[3]).

Absorptionskoeffizienten für Wasser, Plasma, Blut und Blutkörperchen.

	Sauerstoff		Stickstoff		Kohlendioxyd	
	15°	38°	15°	38°	15°	38°
Wasser	0·0342	0·0237	0·0179	0·0122	1·019	0·555
Plasma	0·033	0·023	0·017	0·012	0·994	0·541
Blut	0·031	0·022	0·016	0·011	0·937	0·511
Blutkörperchen	0·028	0·019	0·014	0·0098	0·825	0·450

Nach Bohrs Messungen lassen sich die Absorptionskoeffizienten der angeführten Gase aus denen für Wasser bei den betreffenden Temperaturen berechnen, indem die Absorption für das Serum (Plasma) 97·5 %, für das Blut 92 % und für die Blutkörperchen 81 % der Absorption in Wasser beträgt. Obige Tabelle wurde unter Zugrundelegung dieser Zahlen berechnet.

Auch sei hier noch der biologisch wichtigen Tatsache Erwähnung getan, dass nach Blackmans[4]) Versuchen, im Gegensatz zu den Angaben älterer Autoren und in Übereinstimmung mit Priestleys Mitteilung, Kohlendioxyd sowohl in Paraffinöl, wie auch in Olivenöl und Vaseline löslich ist. Eine dünne Schicht dieser Stoffe, wie sie häufig als Abschluss alkalischer Flüssigkeiten gegen atmosphärisches Kohlendioxyd benutzt wird, gewährt also keinen genügenden Schutz.

Blackman fand für die Löslichkeit des CO_2 bei 17 bis 18°:

Wasser	1·0	Olivenöl	1·6
Paraffinöl	1·5	Vaseline	0·9

[1]) Auf die sog. physiologische Kochsalzlösung werden wir später noch zurückkommen. [2]) Vgl. Schulz, Pflügers Archiv **27**, 454 (1882).

[3]) Skandinavisches Archiv für Physiologie **17**, 104 (1905). Siehe auch über Löslichkeit von Gasen: Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein, 3. Aufl. von Meyerhoffer, Berlin 1905.

[4]) Phil. Trans. Roy. Soc. (B) **186**, 558 (1895).

Wir wollen jetzt unter Zugrundelegung des oben Besprochenen einige Punkte aus der Lehre der Atmung näher betrachten.

Wird Blut unter der Luftpumpe ausgepumpt, so entweichen drei Gase: Sauerstoff, Kohlendioxyd und Stickstoff. Inwiefern letzterem im Atmungsprozess eine Rolle zukommt, scheint noch nicht ganz sicher festgestellt zu sein. Die Gegenwart des Sauerstoffs und des Kohlendioxyds dagegen hat eine physiologische Bedeutung.

Das arterielle Blut des Hundes, auf das sich die meisten Analysen beziehen, enthält in 100 Vol. 19—25 Vol. Sauerstoff, reduziert auf 0^0 und 760 mm Quecksilberdruck.

Diese grosse Menge Sauerstoff kann nicht einfach durch Absorption im Blute festgehalten werden, denn 100 Vol. Wasser absorbieren bei 0^0 aus einer reinen Sauerstoffatmosphäre von 760 mm Druck nur etwa 4·8 Vol. Sauerstoff; nach dem Henryschen Gesetze, das besagt, dass die Menge eines Gases, die von einem bestimmten Volumen einer Flüssigkeit absorbiert wird, dem Drucke des Gases proportional ist, können also 100 Vol. Wasser aus der gewöhnlichen Atmosphäre, in der der Sauerstoff bloss einen Druck von $^1/_5$ Atmosphäre besitzt, nur etwa 1 Vol. Sauerstoff aufnehmen.

Da ferner die Körpertemperatur 37^0 beträgt, und die Gasabsorption bei höherer Temperatur abnimmt, so könnte das Wasser des Blutes bei dieser Temperatur nur weniger als 1 Vol. absorbieren. Ausserdem aber lösen sich die Gase in konzentrierten Lösungen schwieriger als in reinem Wasser; infolgedessen wird auch durch diesen Umstand, da ja das Blut als eine ziemlich konzentrierte wässerige Lösung verschiedener Stoffe zu betrachten ist, die Zahl 1 noch entsprechend herabgesetzt werden.

Wenn wir nun finden, dass in 100 Vol. Blut 19—25 Vol. Sauerstoff absorbiert sind, so muss es noch einen andern Grund geben, der dieses Resultat herbeiführt.

Wir wissen denn auch, dass das Hämoglobin, das im Blute, bzw. in den roten Blutkörperchen vorhanden ist, die Substanz bildet, deren Gegenwart den hohen Sauerstoffgehalt des Blutes ermöglicht.

Bringt man Hämoglobin mit Sauerstoff in Berührung, so bildet sich Oxyhämoglobin. Sowohl die quantitative chemische Zusammensetzung des Hämoglobins wie die des Oxyhämoglobins ist uns zur Zeit völlig unbekannt.

Nachdem Donders[1]) im Jahre 1872 zuerst darauf hingewiesen hatte, dass die Sauerstoffaufnahme des Hämoglobins ein umkehrbarer Vorgang

---

[1]) Pflügers Archiv 5, 20 (1872).

sei, und dass sie sich den damals bekannten Dissoziationsvorgängen an die Seite stellen liesse, ist dieser Vorgang von vielen Physiologen untersucht worden, besonders eingehend von Hüfner[1]), Bohr[2]), Loewy[3]) und E. Zuntz[4]).

Man hat bis vor kurzem gemeint, dass der Vorgang, um den es sich dabei handelt, durch das einfache Schema:

$$\text{Oxyhämoglobin} \rightleftarrows \text{Hämoglobin} + \text{Sauerstoff}$$

dargestellt werden könne.

Die eingehenden Untersuchungen Bohrs haben indessen ergeben, dass gewisse Nebenerscheinungen eintreten, die den Vorgang verwickelter gestalten, als diesem Schema entspricht. Zieht man sie jedoch in Rechnung, so lassen sich die Versuchsergebnisse auf Grund des Massenwirkungsgesetzes in eine einfache Formel bringen, deren nähere Erörterung uns hier indes zu weit führen würde.

Auch beim Zusammenbringen des Kohlenoxyds mit Hämoglobin spielen derartige Dissoziationserscheinungen eine wichtige Rolle[5]).

Wenn Bunge[6]) in seinem Lehrbuche der physiologischen Chemie fragt: „wie kann das Oxyhämoglobin durch das blosse Vakuum zerlegt werden?" und darauf antwortet: „tatsächlich ist es gar nicht das Vakuum, welches das Oxyhämoglobin zerlegt, sondern die Wärme. Bei sehr niedriger Temperatur — unter 0^0 — kann man eine Oxyhämoglobinlösung im Vakuum zur Trockne verdunsten lassen, ohne dass die ausgeschiedenen Oxyhämoglobinkrystalle zersetzt werden", so kann diese Deutung des Vorgangs nach obigem nicht richtig sein.

Wohl wird die betreffende Zersetzung, Sauerstoffabgabe, sehr langsam und in geringem Masse stattfinden, da die Temperatur niedrig, und somit die Reaktionsgeschwindigkeit und die Dissoziationsspannung gering ist, da aber das Oxyhämoglobin bei jeder Temperatur, sei sie auch noch so tief, einen gewissen Dissoziationsdruck besitzt, der erst beim absoluten Nullpunkt, d. i. also bei -273^0, ganz verschwindet, und der äussere

[1]) du Bois-Reymonds Archiv, Physiol. Abt. 1 (1890); 130 (1894); 209 (1895); 213 (1895); 39 (1899); 39 (1900). Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 218 (1886); **12**, 568 (1888); **13**, 285 (1889). Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 794 (1893).

[2]) Centralblatt f. Physiologie **13**, 449 (1899); **17**, 661, 682, 688, 713 (1903).

[3]) du Bois-Reymonds Archiv, Physiol. Abt. **166**, 231 (1904). Auch in Michaelis, Sauerstofftherapie. Zitat nach Separatabdruck, wo sich ausführliche Literaturangabe findet.

[4]) du Bois-Reymonds Archiv, Physiol. Abt. **166** (1904).

[5]) du Bois-Reymonds Archiv, Physiol. Abt. 213 (1895). Ausführliche Literaturangaben findet man bei W. Sachs, Die Kohlenoxydvergiftung. Braunschweig 1900.

[6]) Lehrbuch der physiol. Chemie, Seite 260. Leipzig 1898. Vgl. auch Landois, Lehrbuch der Physiologie des Menschen, Seite 70. 10. Aufl. Berlin und Wien 1900.

Sauerstoffdruck im Vakuum Null ist, wird die Zersetzung stets fortschreiten. Möglich ist es immerhin, dass sie sich praktisch der Beobachtung entzieht, wenn der Versuch nicht sehr lange fortgesetzt wird.

Bisher haben wir uns nur mit den Gleichgewichtserscheinungen bei konstanter Temperatur beschäftigt. Wir haben uns nunmehr noch mit dem

Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht

zu befassen.

Das allgemeine Gesetz, das diesen Einfluss beherrscht, ist 1884 von van't Hoff auf thermodynamischem Wege abgeleitet worden[1]) (Prinzip des beweglichen Gleichgewichts).

In Worten lässt es sich folgenderweise aussprechen: jedes Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Zuständen der Materie (zwischen zwei verschiedenen Systemen) wird bei konstant gehaltenem Volumen durch eine Temperaturerhöhung nach der Seite desjenigen Systems verschoben, dessen Bildung unter Wärmeabsorption erfolgt.

Die folgenden Sätze, die sich aus diesem Prinzip folgern lassen, umfassen sämtliche möglichen Fälle:

1. Wenn die Umwandlung des ersten Systems in das zweite unter Wärmeentwicklung vor sich geht[2]), wird eine Erhöhung der Temperatur die Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite des ersten Systems zur Folge haben.

2. Wenn die Umwandlung des ersten Systems in das zweite unter Wärmeabsorption vor sich geht, wird eine Temperaturerhöhung die Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite des zweiten Systems zur Folge haben.

3. Wenn die Umwandlung des ersten Systems in das zweite ohne kalorischen Effekt vor sich geht, wird eine Temperaturerhöhung keine Verschiebung des Gleichgewichts zur Folge haben.

Zur Erläuterung der Anwendung dieser Sätze wollen wir sie auf einige der früher besprochenen Fälle anwenden.

Betrachten wir die Umsetzung:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

näher, und fragen wir, nach welcher Seite die Verschiebung des Gleichgewichts bei Temperaturerhöhung stattfinden wird, so müssen wir zuerst

---

[1]) Etudes de Dynamique chimique, Amsterdam 1884. Vgl. van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Amsterdam und Leipzig 1896.

[2]) Vorgänge, die unter Wärmeentwicklung verlaufen, bei denen also Wärme frei wird, nennt man exotherm, solche, die unter Wärmeabsorption stattfinden, bei denen also Wärme aufgenommen wird, endotherm.

die Frage beantworten, ob der Übergang des ersten Systems ($CaCO_3$) in das zweite ($CaO + CO_2$) unter Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption stattfindet. Nun haben kalorimetrische Messungen ergeben, dass der Zerfall des Calciumcarbonats in Kalk und Kohlendioxyd ein endothermer Vorgang ist. Wir können also durch Anwendung des Prinzips des beweglichen Gleichgewichts sofort aussagen, dass bei Erhöhung der Temperatur das Gleichgewicht zwischen $CaCO_3$, CaO und CO_2 sich nach der Seite des zweiten Systems hin verschieben wird, d. h. also, dass bei Temperaturerhöhung mehr Kalk und Kohlendioxyd entstehen werden.

Ein interessantes Beispiel für die Anwendung der gegebenen Sätze liefert uns ferner das Gleichgewicht zwischen festen Stoffen und Flüssigkeiten, z. B. das Lösungsgleichgewicht zwischen einem Salze und Wasser.

Wir haben gesehen, dass die Löslichkeit von Salzen bei Temperaturerhöhung zunehmen, abnehmen oder konstant bleiben kann.

Es gilt hier ein Gleichgewicht, das durch das Schema:

$$\text{Salz} + \text{Wasser} \rightleftarrows \text{gesättigte Lösung}$$

dargestellt werden kann.

Wollen wir nun für ein bestimmtes Salz wissen, wie sich seine Löslichkeit mit der Temperatur ändert, d. h. ob sie bei Temperaturerhöhung zunimmt, abnimmt oder konstant bleibt, so haben wir zu fragen: findet Wärmeentwicklung statt beim Übergang des ersten Systems (Salz + Wasser) in das zweite (gesättigte Lösung), oder geht die Umwandlung unter Wärmeabsorption vor sich, oder zeigt sich dabei kein kalorischer Effekt?

Tritt Wärmeentwicklung ein, d. h. hat die Lösungswärme[1]) des Salzes einen positiven Wert, so wird sich bei Erhöhung der Temperatur das Gleichgewicht nach der Seite des ersten Systems (Salz + Wasser) verschieben: es wird sich Salz aus der Lösung abscheiden, die Löslichkeit nimmt bei Erhöhung der Temperatur ab.

Dieser Fall tritt z. B. beim Na_2SO_4 (Anhydrid) und bei den Calciumsalzen vieler organischer Säuren ein (vgl. Seite 75).

Ist der Übergang des ersten Systems (Salz + Wasser) in das zweite (gesättigte Lösung) von einer Wärmeabsorption begleitet, so wird die Löslichkeit des betreffenden Salzes bei erhöhter Temperatur zunehmen,

---

[1]) Es handelt sich hier um die Lösungswärme, die auftritt, wenn ein Mol Salz sich in einer grossen Menge der bei der Versuchstemperatur nahezu gesättigten Lösung auflöst, d. h. um die Wärmetönung, die man die „theoretische Lösungswärme" des Salzes nennt zur Unterscheidung von derjenigen, die eintritt, wenn ein Mol Salz sich in einer grossen Menge reinen Wassers löst. Letztere nennt man schlechtweg die „Lösungswärme" des betreffenden Salzes.

wie es wohl bei der grössten Zahl der Salze der Fall ist, z. B. beim Glaubersalz, bei Kaliumnitrat usw., während die Löslichkeit sich bei Temperaturerhöhung nicht ändert, wenn die Wärmetönung bei dem Übergang Null ist. Letzteres ist annähernd beim Chlornatrium der Fall.

Dass das Gleichgewicht:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O,$$

wie bereits früher mitgeteilt wurde (vgl. Seite 58) bei einer Temperaturänderung nicht verschoben wird, findet nun seine Erklärung in der Tatsache, dass die Wärmetönung bei dieser Umwandlung gleich Null ist.

Achter Vortrag.

Innere Reibung und Oberflächenspannung.

Da diese Eigenschaften der Flüssigkeiten auch für den Physiologen von Bedeutung sind, möchte ich bei den Erscheinungen, die in diese Gebiete gehören, einen Augenblick mit Ihnen verweilen.

Soll die Form einer Flüssigkeit geändert werden oder eine Verschiebung der Teilchen einer Flüssigkeit gegeneinander stattfinden, so erfordert dies eine Arbeitsleistung, da die Teilchen der Flüssigkeit aneinander haften, und eine Kraft (innere Reibung, Viskosität, Zähigkeit, Transpiration) überwunden werden muss, damit die Formveränderung, bzw. Bewegung zustande kommen kann.

Die Gesetze, die die Bewegung von Flüssigkeiten in Röhren beherrschen, sind zuerst zu praktischen Zwecken ausführlich studiert worden, und zwar von dem Ingenieur Hagen[1]) (1839) und dem Arzte Poiseuille[2]) (1843). Letzterer verfolgte dabei den Zweck, die Strömung des Blutes im Tierkörper (Hämodynamik) näher kennen zu lernen. Wie in dem Zeitalter der Iatrochemie chemische Arbeiten fast ausschliesslich in Verbindung mit der Medizin ausgeführt wurden, so sehen wir hier die Wechselwirkung zwischen dem praktischen Leben und der Wissenschaft wiederum deutlich zutage treten.

Die von Hagen und Poiseuille auf empirischem Wege gefundenen Gesetze wurden später von Stokes[3]) theoretisch abgeleitet und bestätigt.

Es ergab sich: wenn eine Flüssigkeit durch eine lange, enge zylindrische Röhre strömt, deren Wand sie benetzt, kann das Volumen (V) der in der Zeiteinheit ausfliessenden Flüssigkeitsmenge durch folgenden Ausdruck dargestellt werden:

$$V = \frac{\pi D r^4}{8 l \eta}. \qquad (1)$$

Hierin ist $\pi = 3{\cdot}1415\ldots$, D der Druck, unter dem die Flüssigkeit ausströmt, r der Radius des Rohres, l die Länge desselben und η eine

[1]) Pogg. Ann. **46**, 437 (1839).

[2]) Annales de Chimie et de Physique (3) **7**, 50 (1843); (3) **21**, 76 (1847).

[3]) Cambridge philosophical Transactions (3) **8**, 304 (1847).

Konstante für die betreffende Flüssigkeit, die von der Temperatur abhängt, und die man den Koeffizienten der innern Reibung (Viskositätskoeffizient) nennt.

Dieser Koeffizient ist gleich der Kraft, die erforderlich ist, um eine Flüssigkeitsschicht von 1 qcm Oberfläche und von der Strömungsgeschwindigkeit 1 cm pro Sekunde, mit der gleichen Geschwindigkeit in einer Sekunde und im Abstande 1 cm an einer ruhenden Schicht derselben Flüssigkeit parallel vorbeizubewegen.

Lösen wir (1) nach η auf, so finden wir:

$$\eta = \frac{\pi D r^4}{8 l V} \cdot \qquad (2)$$

Je grösser η ist, um so viskoser nennen wir die betreffende Flüssigkeit, um so grösser ist ihre Zähigkeit. Wollte man nach obiger Gleichung η bestimmen, so hätte man die betreffende Flüssigkeit unter einem bestimmten Drucke (D) durch ein Rohr strömen zu lassen, dessen Radius (r) und Länge (l) mit grosser Genauigkeit bestimmt wären, und hätte dann die pro Sekunde ausströmende Flüssigkeitsmenge V zu messen.

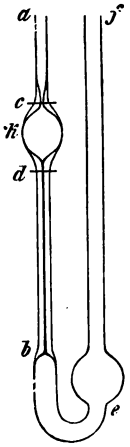


Fig. 24.

Derartige Bestimmungen sind nun tatsächlich ausgeführt worden; indes ist die genaue Ermittlung des Röhrenradius keineswegs eine leichte Arbeit, und da der Reibungskoeffizient der vierten Potenz des Röhrenradius proportional ist, wird ein geringer Fehler in der Bestimmung von r einen erheblichen Fehler in dem Werte von η bedingen.

In vielen Fällen begnügt man sich deshalb mit der Bestimmung der sogenannten relativen Viskosität, d. h. man stellt das Verhältnis zwischen dem Reibungskoeffizienten der betreffenden Flüssigkeit und dem des Wassers bei der nämlichen Temperatur fest.

Die Benutzung des einfachen Viskosimeters von Ostwald (Fig. 24) führt dabei bequem zum Ziel. Die Kapillare db, durch die die Flüssigkeit ausströmt, steht mit den Kugeln k und e in Verbindung. Man bringt ein mit einer kleinen Pipette abgemessenes Volumen Wasser (2—3 ccm) in die Kugel e und saugt bei a, so dass k sich füllt, und das Wasser bis über den Strich c ansteigt, der sich auf der Glaswand befindet. Jetzt lässt man die Flüssigkeit durch db fliessen; man notiert mittels eines Chronometers (Ziffernblatt in Fünftelsekunden geteilt) die Zeitpunkte, an denen die Oberfläche der Flüssigkeit an den Strichen c und d vorbeigeht. Während des Versuchs ist der ganze Apparat in einem Thermostaten untergebracht, da die Viskosität mit der Temperatur veränderlich ist, und

zwar pro Grad Temperaturerhöhung um etwa 2 % abnimmt. Sodann wiederholt man den Versuch mit der Flüssigkeit, deren Viskosität man bestimmen will.

Zu bemerken ist hierbei noch, dass das Wasser (bzw. die Flüssigkeit) während des Versuchs nicht unter konstantem Druck ausströmt; derselbe nimmt während des Ausflusses stets ab, doch lässt sich dies in Rechnung setzen.

Die Berechnung, auf die wir hier nicht näher eingehen können, ergibt nun Folgendes.

Nennen wir die Zeit, die das Wasser gebraucht, um von c bis d zu fallen, t_0, und ist s_0 das spezifische Gewicht des Wassers bei der Versuchstemperatur, η_0 der Reibungskoeffizient des Wassers bei dieser Temperatur, und sind die entsprechenden Werte für die Flüssigkeit, deren Viskosität wir bestimmen wollen, gleich t, s und η, so ist:

$$\eta : \eta_0 = st : s_0 t_0,$$

oder:

$$\eta = \eta_0 \frac{st}{s_0 t_0}.$$

Setzen wir den Reibungskoeffizienten des Wassers bei der Versuchstemperatur gleich eins (wir können dieses tun, da wir doch nur bestimmen wollen, wievielmal die Viskosität der Flüssigkeit grösser ist, als die des Wassers bei derselben Temperatur), so ist:

$$\eta = \frac{st}{s_0 t_0}.$$

Ausser den Ausströmungszeiten haben wir also zur Berechnung von η das spezifische Gewicht des Wassers und der betreffenden Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur zu bestimmen.

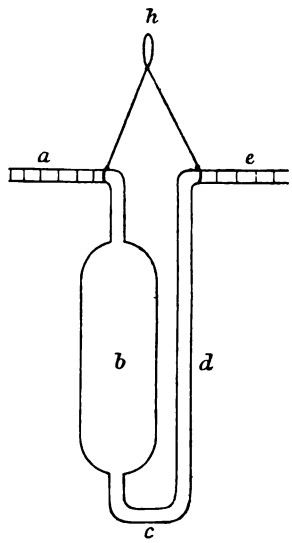


Fig. 25.

Der hier (Fig. 25) abgebildete Apparat, ein etwas modifiziertes Pyknometer nach Sprengel-Ostwald[1]), kann hierfür benutzt werden.

Der Teil b fasst 5—20 ccm. Die Kapillarröhrchen a und e besitzen überall den gleichen Durchmesser. Man taucht a in die Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht bestimmt werden soll, und saugt bei e. Ist das Pyknometer gefüllt, so hängt man es in einen Thermostaten und liest, nachdem die Temperatur sich ausgeglichen hat, an der Teilung, die halbe Millimeter angibt, den Stand der Flüssigkeit in a und e ab. Hat man nun ein- für allemal das Volumen von 1 cm der Teilungen durch doppelte Wägung mit Wasser bestimmt, wobei der Meniskus an zwei um 1 cm voneinander entfernten Stellen der Kapillare stand, so ist das Volumen der

[1]) Den Hinweis auf diese von J. F. Eykman [Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas **13**, 24 (1894)] stammende Abänderung verdanke ich Herrn Professor Holleman in Amsterdam. Vgl. auch Holleman, Recueil **19**, 85 (1900).

Flüssigkeit im Pyknometer bekannt[1]); nachdem nun ferner durch Wägung das Gewicht der Flüssigkeit bestimmt worden ist, lässt sich das spezifische Gewicht in bekannter Weise berechnen.

Die nachstehende Tabelle kann Ihnen von der Viskosität einiger reiner Stoffe eine Vorstellung geben. Setzen wir die Viskosität des Wassers gleich eins, so ist bei derselben Temperatur die von:

Methylalkohol	= 0·63
Äthylalkohol	= 1·19
Äthylacetat	= 0·55
Essigsäure	= 1·28

Obwohl nun die zahlreichen Untersuchungen, die seit Hagen und Poiseuilles Arbeiten in dieser Richtung ausgeführt worden sind, nur wenige allgemeine Gesichtspunkte eröffnet haben, so sind doch von Arrhenius[2]) einige einfache Beziehungen zwischen dem Gehalte verdünnter Lösungen an indifferenten Stoffen und deren relativen Reibungskoeffizienten gefunden worden.

Dabei hat sich die eigentümliche Tatsache ergeben, dass fast alle wässerigen Lösungen der untersuchten Stoffe einen grösseren Reibungskoeffizienten besitzen als das Wasser selbst, während viele der gelösten Substanzen in reinem Zustande einen geringeren Reibungskoeffizienten besitzen als Wasser. So zeigt beispielsweise eine wässerige Lösung des so leichtbeweglichen Schwefeläthers eine grössere Viskosität als das viel weniger bewegliche Wasser.

Obwohl, wie wir bereits früher bemerkt haben, die Studien Poiseuilles ursprünglich die Lösung physiologischer Probleme bezweckten, wurden Untersuchungen über die innere Reibung tierischer Flüssigkeiten erst viel später wieder aufgenommen, und zwar von Haro[3]), Ewald[4]) und Lewy[5]). Diese Messungen wurden alle mit defibriniertem Blute ausgeführt und gestatten somit nicht ohne weiteres, einen Schluss zu ziehen auf die Viskosität des unveränderten, lebenden Blutes.

Hürthle und Opitz[6]) haben sehr sorgfältige Versuche über die Viskosität des Blutes verschiedener Tiere ausgeführt. Die Bestimmungen

---

[1]) Bei leicht flüchtigen Stoffen gewährt diese Einrichtung den grossen Vorteil, dass die Verdampfung langsam stattfindet, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Flüssigkeit nicht zu nahe am Ende der Kapillaren steht.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 285 (1887). Reyher, ibid. **2**, 744 (1888). J. Wagner, ibid. **5**, 31 (1890). Kanitz, ibid. **22**, 336 (1897). Euler, ibid. **25**, 536 (1898).

[3]) Compt. rend. **83**, 696 (1876).

[4]) du Bois-Reymonds Archiv, Physiol. Abt. 1877, 208; 1878, 536.

[5]) Pflügers Archiv **65**, 447 (1896).

[6]) Ibid. **82**, 415 (1900).

wurden bei 37° vorgenommen; die gewöhnlichen Methoden glaubten sie nicht anwenden zu können, da das Blut bereits kurze Zeit (einige Minuten), nachdem es den Organismus verlassen hat, gewisse Umsetzungen erleidet, die einen bedeutenden Einfluss auf die Viskosität ausüben.

Zur Umgehung der hieraus entstehenden Schwierigkeiten brachten sie die Ausströmungskapillare direkt mit der Carotis des Versuchstieres in Verbindung und benutzten den pulsierenden Blutdruck als den Druck, unter dem die Ausströmung stattfand. Vorversuche hatten nämlich ergeben, dass die Poiseuillesche Formel auch unter diesen Bedingungen ihre Gültigkeit behält. Den sehr komplizierten Apparat, den sie für diesen Zweck konstruierten, wollen wir hier nicht näher beschreiben, doch wir weisen darauf hin, dass es Hirsch und Beck[1]) später gelang, das nämliche Problem experimentell zu behandeln unter Verwendung einer etwas modifizierten Form des Ostwaldschen Viskosimeters. Auch Guye und Bogdan[2]) haben sich bemüht, die Apparatur für physiologische Zwecke tunlichst zu vereinfachen. Dadurch hat das ganze Verfahren bedeutend an Einfachheit gewonnen, und es erscheint die allgemeinere Benutzung des Viskosimeters als klinisches Instrument nicht ausgeschlossen, wenn einmal die Beziehungen zwischen der Viskosität des Blutes (bzw. anderer tierischer Flüssigkeiten) und anderen Eigenschaften desselben eingehend studiert sein werden.

Hirsch und Beck haben mit dem lebenden Blute des Menschen experimentiert, und zwar bei 38°, d. i. also in der Nähe der normalen Körpertemperatur. Ihr Apparat (Fig. 26, Seite 102) besteht aus dem Handgebläse A, dem Chlorcalciumrohr B, der Druckflasche C, dem offenen Manometer D, dem Thermostaten E und dem Viskosimeter F. Die Druckflasche ist zum Schutz gegen Strahlung in Filz eingenäht, das Manometer der grössern Empfindlichkeit halber mit Benzol gefüllt, das man durch einen organischen Farbstoff deutlich färbt. Als Thermostat kann der in Fig. 1 (Seite 8) abgebildete Apparat benutzt werden. Das etwas abgeänderte Ostwaldsche Viskosimeter stellt Fig. 27 (Seite 103) dar. Die leichte Gerinnbarkeit des Blutes erfordert ein schnelles Füllen des Viskosimeters. Es ist deshalb das Verschlussrohr V durch einen Schliff bei S eingepasst.

---

[1]) Münchner medizinische Wochenschrift Nr. 49, 1900. Zitat nach Separatabdruck. Deutsches Archiv für klin. Medizin **69**, 503 (1901), wo sich Angaben über die ältere Literatur auf hämodynamischem Gebiete finden. Siehe über neuere Literatur auf diesem Gebiete Julius Bence, Zeitschr. f. klin. Medizin **58**, Heft 3 u. 4. Zitat nach Separatabdruck. Ferner: Hirsch und Beck, Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmak. **54**, 54 (1905). Beck, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 641 (1904).

[2]) Journal de chimie physique **1**, 380 (1903).

Das Grössenverhältnis des U-förmigen Teiles zu der oberen Erweiterung G ist ein solches, dass die in die untere Biegung des Rohres gebrachte Blutmenge für den Versuch eine genügend grosse ist, sowie dass ihre Oberfläche mit dem Beginn der kugelförmigen Erweiterung bei M abschneidet. Der Inhalt des Gefässes G beträgt etwa $^1/_2$ ccm, die Durchmesser der verschiedenen Kapillaren schwanken zwischen 0·25 und 0·5 mm. Es ist für lotrechte Aufstellung des Apparates Sorge zu tragen.

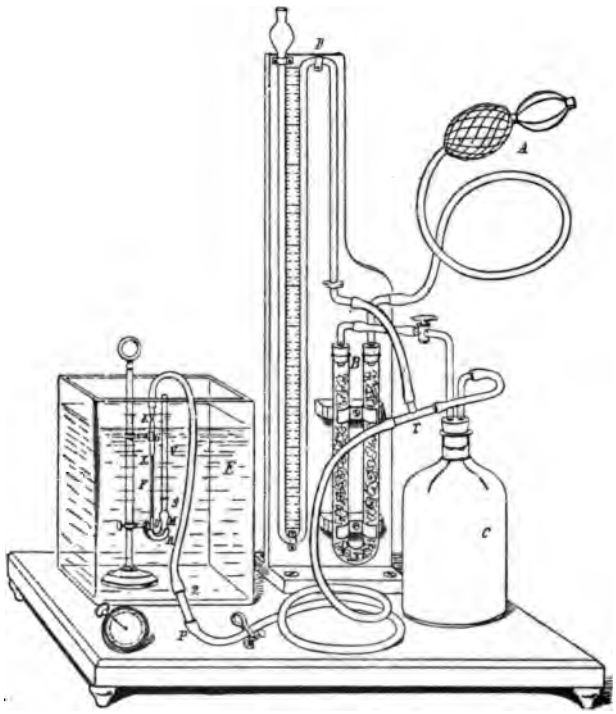


Fig. 26.

Der Versuch wird nun in folgender Weise ausgeführt: nachdem man die Schlauchverbindungen bei P gelöst und den nach dem T-Rohr führenden Schlauch mittels eines Quetschhahnes geschlossen hat, stellt man sich einen gewünschten Druck von etwa 400 mm Wasser = 452 mm Benzol (spezifisches Gewicht 0·88) her. Hierauf stellt man den Thermostaten auf die Temperatur von 38° ein.

Das mit dem Stativ und dem Saugstück Z verbundene Viskosimeter befindet sich dabei in einem Luftbad von der nämlichen Temperatur. Der Schliff des abgehobenen Verschlussrohres wurde vorher leicht eingefettet, und dieses Rohr liegt zur Benutzung bereit.

Durch einen kleinen Hautschnitt wird nun am Unterarm eine Vene freigelegt und behufs Entnahme des Blutes die Glaskapillare von der auf Seite 104 abgebildeten Form (Fig. 28) eingeführt. Nachdem man die ersten Tropfen hat abfallen lassen, lässt man das Blut in den U-förmigen Teil in der oben erwähnten Menge abfliessen, setzt das Verschlussrohr auf und stellt den Apparat in den Thermostaten. Man saugt nun an Z, bis das Blut eine Strecke oberhalb der Marke X steht, verbindet das Saugstück mit der zur Druckflasche führenden Schlauchleitung, öffnet mit der einen Hand den Quetschhahn und drückt mit der anderen auf die bereit gehaltene $^1/_5$-Sekundenuhr, sowie die Oberfläche des Blutes die Marke X passiert. Beim Passieren der unteren Marke X_1 drückt man wieder auf die Uhr, indem man gleichzeitig den Quetschhahn schliesst, notiert die Zeitdauer des Durchfliessens, versichert sich schnell, ob der Druck auch konstant geblieben ist, und saugt wiederum zum Zweck einer weiteren Messung an. Mit derselben Menge Blut lassen sich auf diese Weise zwei bis sechs Bestimmungen ausführen. Gereinigt wird der Apparat durch Ausspülen mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung und Nachspülen mit destilliertem Wasser, worauf er in einem Trockenschrank getrocknet wird.

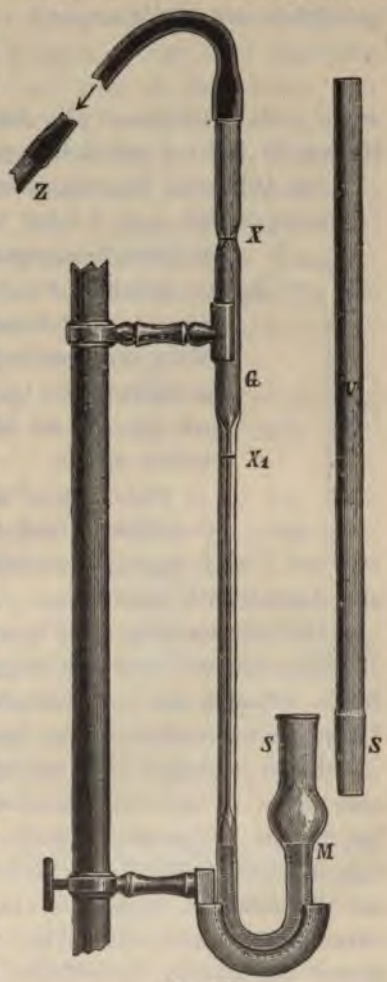


Fig. 27.

Zur Berechnung der relativen Viskosität des Blutes (η), bezogen auf Wasser von 38°, müsste nun (vgl. Seite 99) noch das spezifische Gewicht des Blutes (s), sowie das des Wassers bei 38° und die Ausflusszeit des letzteren bei dieser Temperatur ermittelt werden.

Zur Umgehung der Schwierigkeiten, die die Bestimmung des spezifischen Gewichts des zu jedem Versuche verwendeten Blutes mit sich führen würde, ermitteln nun Hirsch und Beck, wenn es sich nicht um sehr grosse Genauigkeit handelt, für ihren Apparat ein für allemal die

Ausflusszeit (t_0) bei 38° einer Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht (s_0) ungefähr gleich dem des Blutes ist. Sie benutzen Anilin. Ist die relative Viskosität des Anilins bei dieser Temperatur, bezogen auf Wasser von 38°, im Ostwaldschen Viskosimeter bestimmt worden, und hat sie sich zu η_0 ergeben, so ist (da $s = s_0$):

$$\eta = \eta_0 \frac{t}{t_0},$$

worin t die Ausflusszeit des Blutes bei Benutzung ihres Apparates ist. Hieraus ist dann η sofort berechenbar.

Als Mittelwert für menschliches Blut (spezifisches Gewicht 1·045 bis 1·055) ergab sich $\eta = 5{\cdot}1$ bei 38°, wenn man die Viskosität des Wassers bei dieser Temperatur gleich eins setzt. Für Hundeblut wurde bei derselben Temperatur 4·7, für Katzenblut 4·2 gefunden (Hürthle und Opitz). Zu grossen Wert darf man diesen Zahlen indes nicht beilegen, da sich herausstellte, dass nicht nur individuelle Unterschiede vorhanden sind, sondern dass auch die Art der Nahrung bei den Tieren einen deutlichen Einfluss ausübt.

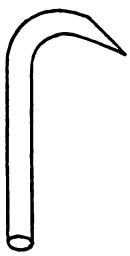


Fig. 28.

Haro und Ewald hatten gefunden, dass die Viskosität des (defibrinierten) Blutes bei Temperaturerhöhung abnimmt, während Lewy angibt, dass sie von 27—45° nahezu konstant bleibt und dann schnell abnimmt.

Die Untersuchung von Opitz ergab indes, dass zwischen 15 und 40° die Viskosität bei Temperatursteigerung abnimmt (wie dieses auch bei einfachen Flüssigkeiten der Fall ist), dass aber die Abnahme pro Grad Temperaturunterschied nahezu konstant ist.

Einen derartigen regelmässigen Verlauf findet man nun beim Wasser oder bei wässerigen Salzlösungen nicht; bei diesen nimmt die Viskosität bei höherer Temperatur schneller ab, als bei niederer. Da nun das Serum sich in dieser Hinsicht wie Wasser verhält, ist die regelmässige Abnahme der Viskosität des Blutes der Gegenwart der festen Substanzen im Blute zuzuschreiben, und zwar derart, dass sie bei Temperaturerhöhung gewisse (bisher unbekannte) Änderungen erleiden, die die schnelle Abnahme der Viskosität des Serums teilweise kompensieren.

Manch wichtiges Problem, wie z. B. die Frage, welche Beziehungen zwischen der Viskosität des Blutes und der Nierensekretion bestehen, ist jetzt, wo die grössten experimentellen Schwierigkeiten überwunden sind, dem Versuch zugänglich geworden[1]).

[1]) Jacoby, Vortrag in der mediz. Gesellschaft zu Göttingen, 10. Januar 1901. Referat Deutsche mediz. Wochenschrift 27 (1901), Vereinsbeilage Seite 63.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die Änderung die die Viskosität einer Flüssigkeit erfährt, wenn sich darin gewisse chemische Vorgänge abspielen, sich manchmal zum Studium dieser Vorgänge verwenden lässt.

So studierte Spriggs[1]) auf Kossels Anregung den Fortschritt der Verdauung in einer Eiweisslösung; dieser Vorgang ist mit einer Änderung der Viskosität der Flüssigkeit verbunden, und zwar in dem Sinne, dass die Viskosität bei der Pepsinverdauung abnimmt, zuerst sehr schnell, allmählich immer langsamer. Diese Methode setzt uns in den Stand, in einer Reihe von Verdauungslösungen den Zeitpunkt zu bestimmen, zu dem die chemische Veränderung in einer jeden Lösung das gleiche Stadium erreicht hat. Übrigens können wir mittels der erhaltenen Werte für die Viskosität einer bestimmten Lösung eine Kurve konstruieren, die uns Aufschluss gibt über die Beziehungen zwischen der Menge angewandter Pepsinlösung und der Geschwindigkeit der Verdauung.

Wir wollen uns jetzt der Besprechung der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten in ihrer Anwendung auf die Lösung medizinisch wichtiger Fragen zuwenden.

Wie Ihnen aus der Physik bekannt sein dürfte, ist es nur unter Arbeitsleistung möglich, die Oberfläche einer Flüssigkeit zu vergrössern, da eine solche Oberfläche sich ihrer Vergrösserung widersetzt.

Ein an der Mündung einer Röhre hängender Flüssigkeitstropfen bleibt daran hängen, weil die Oberflächenspannung der Flüssigkeit der Wirkung der Schwerkraft (die den Tropfen herunterzuziehen und dabei seine Oberfläche zu vergrössern bestrebt ist) entgegenwirkt. Es hat sich nun nachweisen lassen, dass bei einer Röhrenöffnung von gegebenem Durchmesser das Gewicht der abfallenden Tropfen der Oberflächenspannung der Flüssigkeit annähernd[2]) proportional ist.

Denken wir uns eine Pipette, die zwischen zwei darauf angebrachten Teilstrichen ein bestimmtes Volumen (v ccm) fasst, und lassen wir die Flüssigkeit, deren Oberflächenspannung wir bestimmen wollen, daraus ausfliessen, so ergibt sich deren Wert aus folgender Überlegung: ist die Dichte der betreffenden Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur = d, so ist das Gewicht der in der Pipette enthaltenen v ccm Flüssigkeit:

$$v \cdot d.$$

Ist die Zahl der Tropfen, die diese v ccm liefern, gleich n, so ist das Gewicht eines Tropfens gleich $\frac{vd}{n}$, und wir können dann den Satz, dass die Oberflächen-

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 465 (1902). Siehe auch Herzog, Chemisches Geschehen im Organismus, Habilitationsschrift, Heidelberg 1905, Seite 10.

[2]) Nur für praktische Zwecke darf man hier eine angenäherte Proportionalität annehmen. Vgl. auch Lohnstein, Ann. d. Physik [4] **20**, 237, 606 (1906); [4] **21**, 1030 (1906).

spannung (O) dem Gewicht eines Tropfens proportional ist, folgenderweise ausdrücken:

$$O = k \frac{vd}{n}, \qquad (1)$$

worin k ein Proportionalitätsfaktor ist, der unabhängig ist von der Art der untersuchten Flüssigkeit, wohl aber von dem benutzten Apparat. Diesen Faktor können wir für einen bestimmten Apparat ein für allemal bestimmen, indem wir aus unserer Pipette eine Flüssigkeit von bekannter Dichte (d_0) und bekannter Oberflächenspannung (O_0) (Normalflüssigkeit) ausfliessen lassen.

Fig. 29.

Liefert diese Flüssigkeit n_0 Tropfen, so ist:

$$O_0 = k \frac{vd_0}{n_0},$$

somit:

$$k = \frac{n_0 O_0}{vd_0}. \qquad (2)$$

Setzen wir diesen Wert von k in (1) ein, so finden wir:

$$O = \frac{n_0 O_0}{vd_0} \frac{vd}{n} = \frac{n_0 O_0}{d_0} \frac{d}{n}.$$

Mittels dieser Gleichung können wir nun die unbekannte Oberflächenspannung einer beliebigen Flüssigkeit ermitteln, wenn wir für diese Flüssigkeit n und d bestimmen[1]).

Für klinische Zwecke ist es bequem, die Oberflächenspannung der untersuchten Flüssigkeit in Prozenten der Oberflächenspannung der Normalflüssigkeit bei derselben Temperatur auszudrücken.

$$\text{Prozentuale Oberflächenspannung} = \frac{O}{O_0} . 100 = \frac{n_0}{d_0} \cdot \frac{d}{n} . 100.$$

Für praktische (klinische) Zwecke lässt sich die von W. D. und F. G. Donnan beschriebene Pipette benutzen, die in Fig. 29 abgebildet ist. Diese Forscher benutzten die beschriebene Methode u. a. zur Bestimmung der Oberflächenspannung des Harns von Personen, die an katarrhaler Gelbsucht erkrankt waren. In Fig. 30 ist die prozentuale Oberflächenspannung des Harns zu verschiedenen Zeiten angegeben. Diese Figur zeigt, dass die Oberflächenspannung (infolge der Bildung gallensaurer Salze) herabgesetzt wird. Beim Eintreten der Besserung nähert sie sich stets mehr ihrem normalen Werte, der bei der betreffenden Temperatur (etwa 15°) 92 % von der des Wassers bei derselben Temperatur beträgt.

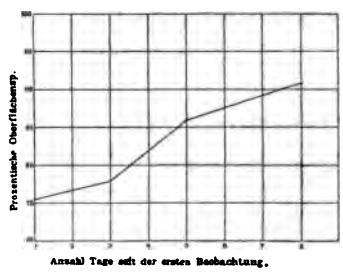


Fig. 30.
Zunahme der Oberflächenspannung des Harns während der Rekonvaleszenz von katarrhaler Gelbsucht.

[1]) Guye und Perrot, Archives des sciences exactes et naturelles de Genève 15, 132 (1903). Ausführliche Literaturangaben bei W. D. und F. G. Donnan, British medical Journal, Dez. 1905. (Zitat nach Separatabdruck.) Siehe auch Whatmough, Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 129 (1902).

Neunter Vortrag.

Der osmotische Druck.

Es ist Ihnen allen bekannt, dass, wenn man in ein Glas, auf dessen Boden sich Zucker befindet, unter Umrühren Wasser giesst, der Zucker nach einiger Zeit verschwunden ist, d. h. es liegt dann kein fester Zucker mehr am Boden. Er ist in die Flüssigkeit übergetreten und bildet mit ihr ein homogenes Gemisch; dieser Ausdruck besagt, dass gleiche Raumteile des entstandenen Gemisches, der Lösung, eine gleich grosse Gewichtsmenge Zucker enthalten. Rührt man dabei nicht um, so wird zwar schliesslich derselbe Endzustand erreicht werden, indessen nimmt die „Auflösung" des Zuckers dann entsprechend mehr Zeit in Anspruch.

Wir können uns den Lösungsvorgang dadurch veranschaulichen, dass wir sagen: der Zucker zeigt das Bestreben, sich zu dem Lösungsmittel, mit dem es in Berührung ist, hin zu bewegen, oder, was auf dasselbe hinauskommt: das Lösungsmittel zieht den Zucker an. Die Bewegung des Zuckers in das Lösungsmittel nennt man Diffusion; der Zucker diffundiert also in das Wasser hinein.

Nun dürfte Ihnen aus der Physik her ein Prinzip bekannt sein, das lehrt, dass Wirkung und Gegenwirkung der Grösse nach einander stets gleich sind, der Richtung nach aber entgegengesetzt. Dieses Prinzip lässt sich auch so ausdrücken: die Wirkungen, die zwei Körper aufeinander ausüben, sind stets gleich und von entgegengesetzter Richtung.

Wenden wir dieses Prinzip auf unser Beispiel an, so ergibt sich, dass die Anziehung, die das Lösungsmittel auf den Zucker ausübt, eine gleichgrosse, jedoch entgegengesetzt gerichtete Anziehung des Zuckers auf das Lösungsmittel bedingt. Infolgedessen ist das Lösungsmittel seinerseits bestrebt, sich zu dem in Lösung gehenden Zucker hin zu bewegen.

In Summa handelt es sich hier somit um zwei entgegengesetzte Strömungen, die sich durch das Schema:

Zucker → Lösungsmittel (1)

und: Zucker ← Lösungsmittel (2)

veranschaulichen lassen.

Denken wir uns nun ein beliebiges Volumen unserer Zuckerlösung allseitig von einer Wand umgeben, die so beschaffen ist, dass sie die Bewegung der gelösten Zuckermoleküle hemmt, wohl aber den Molekülen des reinen Lösungsmittels, also des Wassers, den Durchgang gestattet. Es wird dann nur die durch das Schema (2) veranschaulichte Bewegung stattfinden können, d. h., nur das reine Lösungsmittel wird sich durch die Wand zum Zucker, bzw. zu der durch die Wand abgeschlossenen Lösung hinbewegen. Eine solche Wand, die die Eigenschaft besitzt, dass sie in einer Lösung dem gelösten Stoffe den Durchgang nicht gestattet, wohl aber das reine Lösungsmittel frei hindurchtreten lässt, nennt man eine halbdurchlässige oder semipermeable Wand.

Soll die Bewegung des Lösungsmittels durch die semipermeable Wand hindurch zur Lösung verhindert werden, so müssen wir auf diese Lösung einen gewissen Druck ausüben. Diesen Druck, der also der Anziehung zwischen Lösung und reinem Lösungsmittel das Gleichgewicht hält, nennt man den osmotischen Druck der betreffenden Lösung.

Die ersten Beobachtungen auf diesem Gebiete rühren bereits von Nollet[1]) (1754) her, der eine tierische Blase als semipermeable Wand benutzte. Er band über den Rand eines beiderseitig offenen Glaszylinders ein Stück Blase, füllte den Zylinder mit Alkohol und fand, dass Wasser durch die Blase hindurch in den Alkohol wanderte, wenn er das Glas in reines Wasser tauchte. Waren beide Ränder des Glases verschlossen, so platzte die Blase nach einiger Zeit infolge des entwickelten Druckes.

Auch die Bedeutung, die den Diffusionserscheinungen im tierischen Organismus zukommt, wurde bereits von Nollet erkannt, doch förderten weder seine eigenen Versuche irgend welche allgemeinere Gesichtspunkte zutage, noch die der Physiologen, die sich bis um die Mitte des neunzehnten Jahrhunderts mit derartigen Erscheinungen befassten[2]).

Praktische Methoden zur Darstellung semipermeabler Wände brachte Moritz Traube, der berühmte Weinhändler und Chemiker, in seinen „Experimenten zur Theorie der Zellenbildung und Endosmose“[3]) (1867), doch wurden die ersten quantitativen osmotischen Messungen zuerst von Pfeffer in seinen „Osmotischen Untersuchungen“ (1877) beschrieben[4]). Pfeffer gelang es, den wenig wider-

[1]) Leçons de physique expérimentale. Amsterdam 1754.

[2]) Siehe die ältere Literatur über diesen Gegenstand bei Vierordt, Archiv für physiol. Heilkunde von Roser und Wunderlich 5, 479 (1846). Auch Jagielsky, Programm des Gymnasiums Trzemeszno 1859.

[3]) du Bois-Reymonds Archiv 87, (1867). Siehe auch: Gesammelte Abhandlungen von Moritz Traube, S. 200—206, 213—277. Berlin 1899. [4]) Leipzig 1877.

standsfähigen semipermeablen Wänden von Traube, den sog. „Niederschlagsmembranen", eine feste Unterlage zu geben.

Solch eine verbesserte Membran lässt sich folgenderweise darstellen: eine Pasteur-Chamberlandsche Filterkerze wird mittels einer Laubsäge in halber Höhe durchsägt. Der in dieser Weise entstandene kleine Tonzylinder wird mittels eines durchbohrten Kautschukpfropfens verschlossen, nachdem man durch die Bohrung ein Glasrohr gesteckt hat. Man taucht den Zylinder in verdünnte Salzsäure und saugt diese mit der Wasserluftpumpe einige Zeit durch die Poren, um kleine Stäubchen von Koalin zu entfernen, die die Poren verstopfen könnten. Sodann spült man in gleicher Weise reines Wasser nach.

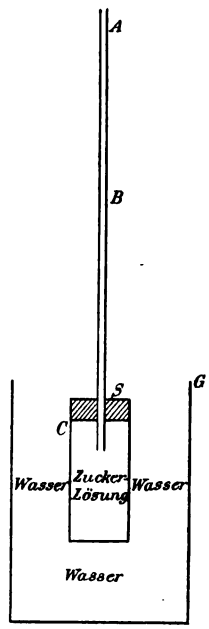


Fig. 31.

Ein Becherglas wird nun mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz (139 g pro Liter) gefüllt; in diese Lösung taucht man den Zylinder und saugt die Lösung durch die Wand hindurch. Nachdem man ihn mit Wasser abgespült hat, bringt man ihn in ein zweites Glas, in dem sich eine Kupfersulfatlösung (249 g pro Liter) befindet, dafür Sorge tragend, dass auch das Innere des Zylinders mit Lösung gefüllt wird. In der Wand der Kerze entsteht dann eine Schicht von Ferrocyankupfer [$2\,CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_2Fe(CN)_6 + 2\,K_2SO_4$]; dieser Niederschlag von Ferrocyankupfer bildet die semipermeable Niederschlagsmembran, die permeabel ist für Wasser, impermeabel dagegen für Salze. — Wir wollen indes bereits an dieser Stelle bemerken, dass letzteres nicht streng gültig ist. Von den meisten Salzen wandert stets ein gewisser Betrag durch diese Wand hindurch[1]), nur für die „Membranogene", in diesem Falle also für Blutlaugensalz und für Kupfersulfat, ist die Membran völlig undurchlässig.

Viele andere Lösungen können gleichfalls zur Bildung einer derartigen Membran verwendet werden, so z. B. Ferrocyankalium mit einem Zinksalz: dann besteht die semipermeable Wand aus Ferrocyanzink.

Auch Membranen aus Berlinerblau oder Calciumphosphat sind von Pfeffer benutzt worden; die besten Resultate werden indes mit Ferro-

[1]) Vgl. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 699 (1892), wo sich Literaturangabe findet. Vgl. auch Naccari, Rendiconti dell' Accademia dei Lincei **6**, 25 (1897). Ponsot, Compt. rend. **126**, 335 (1898). Flusin, Compt. rend. **131**, 1308 (1900); 1110 (1901).

cyankupfer erzielt. Die in der soeben geschilderten Weise vorbereitete Pasteur-Chamberlandsche Kerze (C, Fig. 31) füllt man nun bis an den Rand mit einer Zuckerlösung und verschliesst den Tonzylinder mittels eines Kautschukstopfens (S), der in einer Bohrung eine lange Glaskapillare (B) trägt. Hierauf stellt man das Ganze in ein mit reinem Wasser gefülltes Glas (G). Man nennt einen derartigen Apparat ein Osmometer.

Nach unseren Darlegungen wird sich nunmehr das reine Lösungsmittel, das die Zelle umgibt, durch die semipermeable Wand hindurch zur eingeschlossenen Zuckerlösung begeben. Infolgedessen wird der Inhalt der Tonzelle in dem Kapillarrohr emporsteigen. Dies wird so lange dauern, bis der durch Einströmen des reinen Wassers entstandene hydrostatische Druck weiteres Eindringen von Wasser verhindert. Ist Gleichgewicht eingetreten, d. h. steigt der Meniskus in der Kapillare nicht höher, so ist dieser hydrostatische Druck gleich dem osmotischen Drucke der Lösung. Umgekehrt lässt sich also mit Hilfe dieses Osmometers der osmotische Druck der betreffenden Lösung messen, indem man den hydrostatischen Druck ermittelt, der nach Einstellung des Gleichgewichts herrscht.

Pfeffer hat den osmotischen Druck von Zuckerlösungen mittels eines derartigen Apparates ermittelt und fand, dass es sich dabei um ganz bedeutende Drucke handelt[1]).

Das von diesem Forscher ausschliesslich für pflanzenphysiologische Zwecke gesammelte Material lag etwa acht Jahre aufgespeichert, bis es von van't Hoff bei der Aufstellung seiner Theorie des osmotischen Druckes herangezogen wurde. Diese wurde in der Abhandlung: „Lois de l'Equilibre chimique dans l'État dilué, gazeux ou dissous", der schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm[2]) mitgeteilt; später wurde sie in etwas abgeänderter Form unter dem Titel: „Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen", in der Zeitschrift für physikalische Chemie[3]) veröffentlicht.

In diesen Abhandlungen leitet van't Hoff auf thermodynamischem Wege folgendes Gesetz ab:

In verdünnten Lösungen ist bei konstanter Temperatur der osmotische Druck der Konzentration des gelösten Stoffes proportional (Gesetz von Boyle-van't Hoff). Dieses Gesetz ist das Analogon des Boyleschen Gesetzes für verdünnte Gase, das aussagt, dass bei konstanter

[1]) Vgl. Errera, Sur la Myriotonie comme unité dans les mesures osmotiques. Bulletins de l'Académie Royale de Belgique. Classe des sciences 1901, 135.

[2]) Konigl. Svensk. Vetenskaps-Akademiens Handlingar 21, 17 (1886). Deutsch von G. Bredig, Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 110, Leipzig 1900.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 481 (1887).

Temperatur der Gasdruck einer gegebenen Gewichtsmenge eines verdünnten Gases seiner Konzentration proportional ist.

Zur Prüfung der Richtigkeit seines Gesetzes benutzte van't Hoff die Messungen von Pfeffer; hierbei ist indes zu beachten, dass die Temperaturen, bei denen Pfeffer seine Beobachtungen angestellt hatte, nicht völlig konstant waren, sondern zwischen 13·2 und 16·1° schwankten.

Nachstehende Tabelle zeigt das Ergebnis der Berechnung unter Zugrundelegung der Pfefferschen Zahlenwerte:

C (Konzentration der Lösung)	P (Osmotischer Druck in mm Hg)	$\frac{P}{C}$ = Konstanz
1·0%	535	535
2·0	1016	508
2·74	1518	554
4·9	2082	521
6·0	3075	513

Es bleibt tatsächlich das Verhältnis $\frac{P}{C}$, das der Theorie nach einen konstanten Wert haben soll, annähernd konstant, z. B. führt Verdoppelung der Konzentration eine Verdoppelung des osmotischen Druckes herbei.

Nachdem eine so deutlich ausgesprochene Analogie zwischen dem osmotischen Druck einer verdünnten Lösung und dem Gasdruck verdünnter Gase aufgefunden worden war, lag es auf der Hand, zu untersuchen, ob auf diesem Gebiete auch ein dem Gay-Lussacschen analoges Gesetz herrsche.

Für verdünnte Gase lässt sich dieses Gay-Lussacsche Gesetz folgenderweise aussprechen:

Bei konstantem Volumen nimmt der Gasdruck einer bestimmten Gewichtsmenge eines Gases proportional der Temperatur zu.

Setzen wir den Ausdehnungskoeffizienten der Gase $\left(\frac{1}{273}\right)$ gleich α, so ist bei t° nach Gay-Lussac:

$$P_t = P_0(1 + \alpha t), \tag{1}$$

wenn P_t und P_0 den Druck des Gases bei den Temperaturen t° und 0° darstellen.

Rechnen wir die Temperaturen nach der absoluten Temperaturskala, also von −273° als Nullpunkt an, so ist die absolute Temperatur T, die t° nach der Celsius-Skala entspricht:

$$T = t + 273$$

$$t = T - 273,$$

$$1 + \alpha t = 1 + \frac{1}{273}(T - 273),$$

$$1 + \alpha t = \frac{T}{273}.$$

Dann nimmt die Gleichung (1) folgende Form an:

$$P_t = P_0 \frac{T}{273}.$$

Das Gay-Lussacsche Gesetz lässt sich also auch folgendermassen aussprechen: bei konstantem Volumen ist der Druck einer gegebenen Gewichtsmenge eines verdünnten Gases der absoluten Temperatur proportional. Auch diese Form des Gesetzes wird häufig benutzt.

Tatsächlich konnte van't Hoff ein analoges Gesetz für verdünnte Lösungen ableiten, und er fand es, wie wir sehen werden, durch Pfeffers Messungen bestätigt. Das Gesetz lautet hier: bei konstantem Volumen nimmt der osmotische Druck verdünnter wässeriger Lösungen proportional der Temperatur zu, oder auch: der osmotische Druck verdünnter wässeriger Lösungen ist der absoluten Temperatur proportional (Gesetz von Gay-Lussac-van't Hoff).

Ist somit der osmotische Druck P_0 bei 0^0 bestimmt worden, so berechnet sich derselbe bei t^0 nach der Gleichung $P_t = P_0\left(1 + \frac{1}{273}t\right)$.

Nachstehende Tabelle enthält einige Messungen von Pfeffer und die dazu gehörige Berechnung von van't Hoff.

	Druck in mm Hg	Temperatur	Temperatur	Druck	
				beob.	ber.
Natriumtartrat	1564	36·6°	13·3°	1432	1443
	983	37·3	13·3	908	907
Rohrzucker	544	32·0	14·15	510	512
	567	36·0	15·5	521	529

Auch der für verdünnte Gase geltende Satz von Avogadro: bei gleichem Druck und bei derselben Temperatur befindet sich in gleichen Volumina verschiedener Gase dieselbe Anzahl Molekeln, lässt sich auf verdünnte wässerige Lösungen übertragen und nimmt dann folgende Form an:

Bei gleichem osmotischen Druck und bei derselben Temperatur befindet sich in gleichen Volumina verschiedener verdünnter Lösungen dieselbe Anzahl von Molekeln (Satz von Avogadro-van't Hoff).

Ausserdem aber konnte nachgewiesen werden, dass diese Molekelzahl gleich derjenigen ist, die bei demselben Druck und derselben Temperatur in demselben Volumen eines verdünnten Gases enthalten ist.

Der so erweiterte Satz lässt sich nun für verdünnte Lösungen in folgender Form aussprechen: der osmotische Druck einer bestimmten Gewichtsmenge gelösten Stoffes ist gleich dem Gasdruck, den der gelöste Stoff ausüben würde, falls er im Gaszustande das Volumen einnähme, das seine Lösung besitzt.

Auch dieses Gesetz konnte von van't Hoff an Pfeffers Messungen geprüft werden. Die nachstehende Tabelle enthält die diesbezüglichen Daten.

Unter P_o stehen die an einer einprozentigen Zuckerlösung beobachteten osmotischen Drucke (in Atmosphären), unter P_g die Drucke, die dieselbe Menge Zucker (1 g) in Gasform bei der zugehörigen Temperatur ausüben würde, falls sie sich in einem Volumen befände, das gleich dem der Lösung ist. Hierbei ist zu bemerken, dass 1 g Zucker + 100 g Wasser eine Lösung bilden, die bei 0° ein Volumen von 100·6 ccm einnimmt.

Temperatur	P_o	P_g
6·8°	0·664	0·667
13·7	0·691	0·683
14·2	0·671	0·685
15·5	0·684	0·688
22·0	0·721	0·703
32·0	0·716	0·727
36·0	0·746	0·736

Während also z. B. bei 6·8° der osmotische Druck der einprozentigen Zuckerlösung in dem Pfefferschen Osmometer 0·664 Atm. betrug, liefert die Rechnung als Ergebnis, dass dieselbe Menge (1 g) Zucker in dem Volumen, in dem sie sich in der Lösung befindet (100·6 ccm), in Gasform einen Druck von 0·667 Atm. ausüben würde. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend, wenn man überlegt, wie schwierig es ist, vollkommen semipermeable Membranen darzustellen (vgl. Seite 109).

Wie ist nun die soeben gegebene Zahl 0·667 Atm. berechnet worden? Es gilt also die Beantwortung der Frage: Welchen Druck würde 1 g Zucker, falls wir ihn bei 6·8° vergasen könnten, in Gasform ausüben, wenn das Volumen des entstandenen Gases 100·6 ccm beträgt?

Zunächst sei darauf hingewiesen, dass ein Mol eines beliebigen Gases bei 0° und 760 mm Druck ein Volumen von 22·4 Litern einnimmt; dieser Wert ergibt sich aus der Überlegung, dass 1 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 mm 0·09 g wiegt, also ein Mol dieses Gases (= 2·016 g) unter diesen Verhältnissen ein Volumen von $\frac{2 \cdot 016}{0 \cdot 09} = 22 \cdot 4$ Litern einnimmt. Da nun nach Avogadro bei derselben Temperatur und demselben Drucke sich in demselben Volumen aller Gase gleich viel Molekeln befinden, wird auch ein Mol eines jeden Gases (bei 0° und 760 mm) dieses Volumen einnehmen.

Es würden also auch 342 g Zucker (das Molekulargewicht des Zuckers $C_{12}H_{22}O_{11}$ = 342) in Gasform bei 0° und 760 mm ein Volumen von 22·4 Litern einnehmen. 1 g Zucker würde also bei 0° und 760 mm einen Raum von:

$$\frac{22 \cdot 4}{342} \text{ Litern} = \frac{22400}{342} \text{ ccm} = 65 \cdot 5 \text{ ccm}$$ erfüllen.

Bringen wir dieses Volumen auf 100·6 ccm, so lässt sich der zugehörige Druck (X) bei 0° nach dem Boyleschen Gesetze aus folgendem Ansatz berechnen:

$$100 \cdot 6 : 65 \cdot 5 = 1 : X.$$

$$X = \frac{65.5}{100.6} = 0.651 \text{ Atm.}$$

Der Druck des vergasten Zuckers wäre somit bei t°:

$$0.651 (1 + \alpha t) \text{ Atm.},$$

worin α den Ausdehnungskoeffizienten der Gase $= \frac{1}{273}$ bedeutet.

Setzen wir nun t = 6·8, so ergibt sich der Gasdruck zu 0·667 Atm., wie auch die Tabelle angibt. Allerdings vernachlässigen wir bei dieser Rechnung, dass das Volumen der Zuckerlösung nur bei 0° 100·6 ccm beträgt, sich bei 6·8° dagegen um einen kleinen, hier belanglosen Wert ausgedehnt hat.

Wir haben bereits früher darauf hingewiesen, dass die semipermeablen Membranen des Pfefferschen Osmometers stets mehr oder weniger durchlässig sind für gelöste Stoffe; hierzu kommt noch, dass die Niederschlagsmembranen, die nach dem früher beschriebenen Verfahren hergestellt werden, höheren Drucken nicht genügend Widerstand leisten, sondern verhältnismässig leicht zerreissen.

Erst in letzter Zeit ist es Morse[1]) und seinen Mitarbeitern gelungen, diesen Übelständen abzuhelfen, wodurch eine genaue direkte Messung selbst hoher osmotischer Drucke möglich geworden ist. Wir wollen indessen auf diese Methode, die bisher nur in wenigen Fällen Anwendung gefunden hat, und die einen ziemlich umständlichen Apparat erfordert, nicht weiter eingehen, sondern uns den indirekten Methoden der Messung osmotischer Drucke zuwenden, die für uns von besonderem Interesse sind.

In erster Linie wollen wir einige physiologische Methoden zur (indirekten) Messung osmotischer Drucke näher betrachten.

a. Bestimmung des osmotischen Druckes durch Plasmolyse[2]).

Lösungen, die bei derselben Temperatur denselben osmotischen Druck besitzen, nennt man isosmotische oder isotonische Lösungen.

Die Methode der Plasmolyse, von Hugo de Vries[3]) angegeben, gestattet die Feststellung derjenigen Konzentration einer Lösung, die denselben osmotischen Druck besitzt, wie der Zellsaft gewisser Pflanzenzellen,

---

[1]) Morse und Horn, Amer. chem. Journ. **26**, 80 (1901). Morse und Frazer, ibid. **28**, 1 (1902); **34**, 1 (1905). Morse, Frazer und Hopkins, ibid. **36**, 1 (1906). Morse, Frazer, Hoffmann und Kennon, ibid. **36**, 39 (1906).

[2]) Vgl. Fr. van Rysselberghe, Réaction osmotique des cellules végétales. Bruxelles 1899, wo sich Literaturangabe befindet.

[3]) Pringsheims Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik **14**, 27 (1884); dort werden noch zwei andere Verfahren, die sogen. Transportmethode und die Methode der Gewebespannung, beschrieben, auf die wir hier nicht näher eingehen können. Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 415 (1888); **3**, 103 (1889).

mit anderen Worten, der Konzentration der Lösung, die mit diesem Zellsaft isotonisch ist.

Wird nun für Lösungen von verschiedenen Stoffen diese Konzentration ermittelt, und zwar unter Benutzung desselben Pflanzengewebes, so wissen wir, dass die gefundenen Konzentrationen auch unter sich isotonisch sind, und die Ergebnisse werden unabhängig sein von den zufälligen Eigenschaften der verwendeten Pflanzenzellen.

Speziell Tradescantia discolor besitzt Zellen, die sich zu diesen Zwecken besonders eignen; man benutzt hier die Oberhautzellen des Mittelnerven an der Blattunterseite. Man macht daraus dünne, tangentiale Schnitte, deren jeder einige Hunderte von lebenden Zellen enthält.

Bringt man diese Zellen in konzentrierte Salzlösungen, so zieht sich der Inhalt des Protoplasmas zusammen. (Fig. 32.) Da die Zellwand ihre

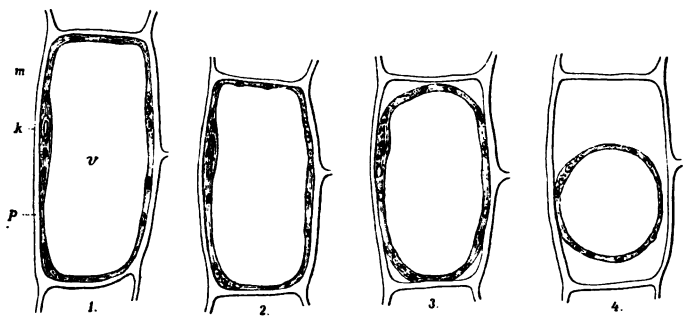


Fig. 32.

Form nicht ändert, zieht sich der Protoplasmainhalt zu einer rundlichen Masse zusammen, die meistens mittels einiger Stränge mit der Zellwand in Verbindung bleibt, während der Zwischenraum zwischen dem körnigen und zuweilen gefärbten Protoplasma und der Zellwand von der farblos durchsichtigen, ausgetretenen Lösung ausgefüllt ist. Da das Protoplasma von einer Membran umgeben ist, die durchlässig ist für Wasser, aufgelösten Stoffe aber den Durchgang verhindert, wird sich das Pflanzengewebe unter Wasserverlust zusammenziehen, falls die Salzlösung, in die wir das Gewebe eintauchen, einen grösseren osmotischen Druck besitzt als der Protoplasmainhalt. Ist die Lösung weniger konzentriert, so ist dementsprechend die Zusammenziehung weniger stark, und das Protoplasma löst sich dann nur in den Ecken von der Zellwand ab.

Ist der osmotische Druck der Lösung kleiner als der des Zellsaftes oder diesem gleich, so wird sich das Protoplasma nicht von der Zellwand ablösen.

Indem man nun eine Konzentration der Lösung aufsucht, bei der Plasmolyse stattfindet, und eine wenig davon verschiedene, wo dieses nicht der Fall ist, ermittelt man zwei Grenzwerte, zwischen denen die mit dem Zellsaft isotonische Konzentration liegt.

Sehen wir, dass bei einer 1·01 prozentigen Salpeterlösung, sowie bei einer 0·58 prozentigen Chlornatriumlösung Plasmolyse stattfindet, während dieses bei einer 1 prozentigen Salpeterlösung, bzw. 0·57 prozentigen Chlornatriumlösung nicht der Fall ist, so sind die beiden letztgenannten Lösungen isotonisch mit dem Zellsafte und deshalb auch miteinander isotonisch.

de Vries hat die plasmolytische Methode u. a. zur Feststellung des Molekulargewichts der Raffinose benutzt, worüber damals verschiedene Meinungen herrschten. Das Molekulargewicht wurde angegeben zu:

$C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ (= 396) von Berthelot und Ritthausen
$C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ (= 594) „ Loiseau und Scheibler
$C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$ (= 1188) „ Tollens und Rischbiet.

Mittels Zellen von Tradescantia discolor bestimmte de Vries die Konzentration einer Raffinoselösung, die isotonisch ist mit einer Rohrzuckerlösung, die pro Liter $^1/_{10}$ Mol (= $^1/_{10} \times 342$ g = 3·42%) enthielt.

Der Versuch ergab 5·96%, d. h. also, dass eine 5·96 prozentige Raffinoselösung bei derselben Temperatur denselben osmotischen Druck besitzt, wie eine 3·42 prozentige Rohrzuckerlösung.

Da nun nach dem Avogadro-van't Hoffschen Satze in Lösungen, die bei derselben Temperatur den nämlichen osmotischen Druck besitzen, dieselbe Anzahl Molekeln vorhanden ist, können wir sagen, wenn X das gesuchte Molekulargewicht der Raffinose ist:

Anzahl Molekeln Raffinose = Anzahl Molekeln Rohrzucker

$$\frac{3{\cdot}42}{342} = \frac{5{\cdot}96}{X}$$

oder: $X = 596.$

Diese Zahl beweist, dass die Formel der Raffinose, die von Loiseau und Scheibler herrührt, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, die richtige ist.

b. Bestimmung des osmotischen Druckes nach der Methode der roten Blutkörperchen.

Bekanntlich besitzen die roten Blutkörperchen eine äussere Begrenzungsschicht, die die in diesen Zellen gelöst vorhandenen Stoffe zurückhält, das Wasser indessen hindurchlässt. Unter diesen gelösten Stoffen ist in erster Linie der rote Blutfarbstoff zu nennen, dem die genannten Zellen

ihren Namen verdanken. Die roten Blutkörperchen sind also in gewisser Hinsicht dem in Fig. 31 abgebildeten Apparate zu vergleichen. Bringt man sie z. B. in eine verdünnte Chlornatriumlösung, deren osmotischer Druck grösser ist als der des flüssigen Zellinhaltes, so werden sie Wasser an die umgebende Salzlösung abgeben und infolgedessen zusammenschrumpfen. Werden die roten Blutkörperchen dagegen in eine sehr verdünnte Kochsalzlösung gebracht oder auch gleich in reines Wasser, jedenfalls also in Lösungen, deren osmotischer Druck geringer ist als der des flüssigen Blutkörpercheninhaltes, so werden sie quellen und endlich zerplatzen. Dass die Zerstörung eingetreten, lässt sich an der Rotfärbung der umgebenden Flüssigkeit erkennen, denn der rote Blutfarbstoff tritt beim Zerplatzen aus den Blutkörperchen in die Lösung über.

Die Konzentration der Kochsalzlösungen, die isotonisch sind mit dem Inhalt der Blutkörperchen, könnte man finden, indem man ermittelt, bei welcher Konzentration der Kochsalzlösung eine Volumenänderung der Körperchen nicht mehr eintritt.

Hamburger[1]) verfährt nun zur (indirekten) Bestimmung des osmotischen Druckes einer Lösung folgendermassen: er bringt in ein Reagensrohr 20 ccm einer 1·1 prozentigen Kalisalpeterlösung und setzt ausserdem 5 Tropfen defibriniertes Rinderblut zu. Nach heftigem Schütteln lässt er die Blutkörperchen absitzen. Nach einiger Zeit sieht man oberhalb der Blutkörperchen eine klare, nahezu farblose Schicht entstehen, die vollständig frei ist von Blutkörperchen oder Blutfarbstoff.

In ein zweites Reagensglas bringt er darauf 20 ccm einer weniger konzentrierten Kalisalpeterlösung, z. B. einer solchen, die 1% enthält; auch zu dieser Lösung setzt er 5 Tropfen desselben Blutes hinzu. Die Blutkörperchen senken sich auch hier, aber die überstehende Flüssigkeit ist jetzt nicht farblos, sondern hat einen Stich ins Rote: die Blutkörperchen haben ein wenig Farbstoff verloren.

Sucht man nun nicht allein für Salpeter, sondern gleichfalls für andere Salze und für Zucker zwei Konzentrationsgrenzen, eine erste, bei der die Blutkörperchen sich senken und eine farblose Flüssigkeit hinterlassen, und eine zweite, bei der die zurückbleibende Flüssigkeit eine rote Farbe zeigt, so findet man, dass die Lösungen, deren Konzentrationen das Mittel zwischen diesen beiden Konzentrationsgrenzen vorstellen, isotonisch sind. Nachstehende Tabelle enthält eine Übersicht der erzielten Ergebnisse. Die erreichbare Genauigkeit ist grösser, als aus der Tabelle

[1]) du Bois-Reymonds Archiv, Physiol. Abt. 1886, 476; 1887, 31. Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 319 (1890). Zeitschr. f. Biologie **26**, 414 (1889). Vgl. auch W. Löb, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 424 (1894). Willerding, Dissertation. Giessen 1897.

ersichtlich ist; es lässt sich nämlich eine Kalisalpeterlösung von 0·97% noch sehr deutlich von einer solchen von 0·96% unterscheiden.

Wissen wir nun von einer gewissen Lösung, dass sie bei einer bestimmten Temperatur isotonisch ist mit einer Zuckerlösung von bekannter Konzentration, so kennt man ihren osmotischen Druck, da sich der osmotische Druck der Zuckerlösung nach dem Avogadro-van't Hoffschen Satze berechnen lässt (Seite 113).

Namen der Stoffe	Konzentration der Lösung, in der die Blutkörperchen den Farbstoff nicht verlieren	Konzentration der Lösung, in der die Blutkörperchen den Farbstoff zu verlieren anfangen	Mittlere Konzentration
Kaliumnitrat	1·04 %	0·96 %	1·00 %
Chlornatrium	0·60	0·56	0·585
Rohrzucker	6·29	5·63	5·13
Jodkalium	1·71	1·57	1·64
Jodnatrium	1·54	1·47	1·55
Bromkalium	1·22	1·13	1·17
Bromnatrium	1·06	0·98	1·02

Aus der letzten Kolumne dieser Tabelle ersehen wir, dass in den verschiedenen Lösungen von der angegebenen mittleren Konzentration die roten Blutkörperchen ihren Farbstoff nicht verlieren, dass diese Lösungen unter sich also isotonisch sind.

Nach dem Avogadro-van't Hoffschen Satze sollen in diesen Lösungen nun, da sie isotonisch sind, in demselben Volumen bei derselben Temperatur gleichviel gelöste Molekeln vorhanden sein: diese Lösungen sollen äquimolekular sein; die untenstehende Übersicht zeigt, dass dieses tatsächlich der Fall ist.

Ein Liter der KNO_3-Lösung enthält 10·00 g KNO_3 pro Liter, also $\frac{10}{101} = {}^1/_{10}$ Mol

„ „ „ NaCl- „ „ 5·85 g NaCl „ „ „ $\frac{5{\cdot}85}{58{\cdot}5} = {}^1/_{10}$ „

„ „ „ KJ- „ „ 16·4 g KJ „ „ „ $\frac{16{\cdot}4}{166} = {}^1/_{10}$ „

„ „ „ KBr- „ „ 11·7 g KBr „ „ „ $\frac{11{\cdot}7}{119} = {}^1/_{10}$ „

Äquimolekulare Lösungen verschiedener Stoffe zeigen also roten Blutkörperchen gegenüber dasselbe Verhalten; dies ist ja nach de Vries Versuchen (siehe Seite 115) auch bei ihrer Wirkung auf Pflanzenzellen der Fall.

Findet man unter Verwendung der roten Blutkörperchen des Rindes, dass zwei Lösungen isotonisch sind, so findet man diese Isotonie auch, wenn man die Blutkörperchen anderer Tiere benutzt. Indessen ist zu beachten, dass die Konzentrationen der Lösungen, bei denen ein erstes Austreten des Blutfarbstoffes stattfindet, sehr verschieden ausfallen beim Gebrauch verschiedener Arten von Blutkörperchen. So tritt der Farbstoff der Blutkörperchen des Frosches in Chlornatriumlösung bereits

aus, wenn die Konzentration des Salzes 0·21% beträgt; die Blutkörperchen des Menschen treten bei einer Konzentration von 0·47%, die des Huhns bei 0·44% aus.

Ich möchte an dieser Stelle etwas näher eingehen auf den Ausdruck „physiologische Salzlösung", einen Ausdruck, der zu mancherlei Verwirrung Anlass gibt, obwohl er eigentlich täglich im Gebrauch ist. Bereits Hamburger[1]) und später Köppe[2]) haben darauf hingewiesen. Sehr häufig wird eine 0·6 prozentige Kochsalzlösung als physiologische Kochsalzlösung bezeichnet, indes findet man darüber sehr auseinandergehende Angaben. Dieser Name ist entstanden durch die Annahme, dass eine derartige Lösung sich tierischen Geweben gegenüber vollständig indifferent verhalte. Dies ist nun keineswegs der Fall, gilt nur für die Blutkörperchen des Frosches und auch da nur sehr annähernd. Die Gewebe des Menschen, des Pferdes und Rindes vergrössern in einer derartigen Lösung ihr Volumen ganz bedeutend, während in einer 0·9 prozentigen Kochsalzlösung keine Volumenänderung eintritt. Letzterer wäre somit viel eher dieser Name im oben genannten Sinne beizulegen. Indessen hätte er doch keine allgemeinere Bedeutung, da die angegebene Konzentration wieder geändert werden müsste, sobald es sich um andere tierische Gewebe handelt. Demnach entspricht es den heutigen Ansichten mehr, für jeden speziellen Fall den osmotischen Druck der Salzlösung anzugeben, der keine Änderung des betreffenden Gewebes herbeiführt. Somit lässt man den Ausdruck „physiologische Kochsalzlösung" besser gänzlich fallen.

Nach Hamburgers Versuchen ist das Serum vieler Tiere isotonisch mit einer 0·9 prozentigen Kochsalzlösung: Lösungen, deren osmotischer Druck bei derselben Temperatur grösser ist als der dieser Kochsalzlösung, wollen wir mit Hamburger hyperisotonische nennen, solche, deren osmotischer Druck geringer ist, hypisotonische.

c. Bestimmung des osmotischen Druckes mittels des Hämatokriten.

Von Grijns[3]) wurde auf C. Eykmans Anregung und kurz darauf von Hedin[4]) eine Methode ausgearbeitet zur Feststellung isosmotischer

[1]) La Flandre médicale 1894. (Zitat nach einem Separatabzug.) Maandblad voor Natuurwetenschappen **19**, 102 (1895). Vgl. auch J. Loeb, Pflügers Archiv **69**, 15 (1898).

[2]) Pflügers Archiv **65**, 492 (1897).

[3]) Verslagen Kon. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam Februari 1894. Geneeskundig Tijdschrift voor Ned. Indië **35**, Afl. 4. Jaarverslag van het Laboratorium voor patholog. Anatomie en Bakteriologie te Weltevreden 1894. Pflügers Archiv **63**, 86 (1896).

[4]) Skandinavisches Archiv für Physiologie **2**, 134 u. 360; ibid. **5**, 207, 238, 277. Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 164 (1895). Pflügers Archiv **60**, 360 (1895).

Konzentrationen, die später auch von Köppe[1]) vielfach zur Lösung wichtiger Probleme verwendet worden ist. Der Apparat, der von Hedin angegeben worden ist, hat den Namen „Hämatokrit" erhalten[2]).

Das Verfahren beruht auf der Tatsache, dass das Volumen der roten Blutkörperchen sich ändert, wenn man sie in eine Lösung bringt, deren osmotischer Druck verschieden ist von dem ihres Inhalts. In Lösungen, deren osmotischer Druck grösser ist, nimmt das Volumen dieser Gewebe ab, indem ihnen Wasser entzogen wird, und umgekehrt. Lösungen, in denen die Blutkörperchen ihr Volumen nicht ändern, müssen demnach untereinander isotonisch sein. Überlegen wir, dass die Volumenänderung durch den Unterschied des osmotischen Druckes der betreffenden Lösung

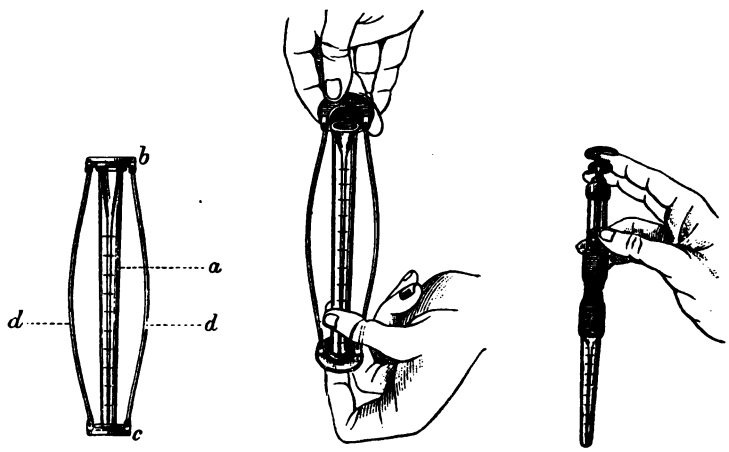


Fig. 33.

und desjenigen des Inhaltes der Blutkörperchen bedingt wird, so können wir auch sagen, dass zwei Lösungen, in denen die Volumenänderung der Blutkörperchen die nämliche ist, (praktisch) isotonisch sind. Die Änderungen des Blutkörperchenvolumens in verschiedenen Lösungen lassen sich nun mittels des Hämokriten messen.

Die Form, die Köppe dem Apparat gegeben hat, ist in Fig. 33 abgebildet.

a ist eine 7 cm lange, aus Thermometerrohr angefertigte Pipette, die in 100 Teile geteilt ist; b und c sind zwei Metallplättchen, die als Verschluss dienen und mittels des Bügels dd gegen die Öffnungen der

[1]) du Bois-Reymonds Archiv, Physiol. Abt. 1894, 154. Zeitschr. f. physik. Chemie 16, 261 (1895). Münchner medizin. Wochenschrift 1893, 24.

[2]) Vgl. auch Foà, La clin. med. ital. 44, Nr. 1. Hamburger, Biochem. Zeitschr. 1, 259 (1906).

Pipette geklemmt werden können. Sie tragen zur Erzielung eines dichten Verschlusses kleine Gummiplatten, während sich ausserdem auf dem unteren Plättchen noch eine Korkscheibe befindet.

Soll die Pipette benutzt werden, so verbindet man sie mit einer Pravazschen Spritze. Durch leises Lüften des Spritzenstempels wird von einem aus einem Stich in die Fingerkuppe quellenden Blutstropfen Blut bis zu einem beliebigen Teilstrich aufgesaugt, die Spitze der Pipette von anhaftendem Blute gereinigt, und sofort eine geeignete Salzlösung bekannter Konzentration nachgesogen, die sich im trichterförmigen Teil der Pipette mit dem Blute mischt. Nunmehr presst die linke Hand das Fussende des Verschlusses gegen die Spitze der Pipette, die rechte entfernt die Spritze, mischt mit einer sauberen Nadel Blut und Salzlösung und schliesst die Pipette.

In einer kleinen Holzhülse wird darauf die Pipette in eine Zentrifuge gebracht und zentrifugiert. Die Blutkörperchen sammeln sich an der Peripherie und bilden in der Röhre eine rote Säule, deren Höhe sich anfangs gleichmässig verkleinert, dann aber konstant wird: so lange muss zentrifugiert werden. Aus der Länge der mit der Pravazschen Spritze aufgesaugten Blutsäule und der Länge der Blutkörperchensäule ergibt sich, wieviele Prozente des Gesamtvolumens von den Blutkörperchen ausgefüllt werden.

Hat man das Blut z. B. mit der Spritze bis zum n^{ten} Teilstriche aufgesogen, und steht die Blutkörperchensäule nach dem Zentrifugieren bis zum m^{ten} Striche, so beträgt das Volumen derselben $\frac{100}{n}$ m Prozente.

Durch ein Zahlenbeispiel wollen wir den Gebrauch des Hämatokriten noch näher erläutern:

Es soll die Konzentration einer Kaliumnitratlösung bestimmt werden, die (bei gleicher Temperatur) isotonisch ist mit einer Zuckerlösung von 0·2 Molen Zucker pro Liter.

In der beschriebenen Weise zentrifugieren wir erst das Blut mit der genannten Zuckerlösung und bestimmen das Volumen der Blutkörperchensäule.

Zuckerlösung 0·2 Mole pro Liter.

Blutsäule	100
Blutkörperchensäule	58·5
Volumenprozente der Blutkörperchen	58·5

Sodann untersuchen wir einige Kaliumnitratlösungen verschiedener Konzentration in derselben Weise.

KNO_3-Lösung 0·125 Mole pro Liter.	
Blutsäule	99
Blutkörperchensäule	53·5
Volumenprozente der Blutkörperchensäule	54·0
KNO_3-Lösung 0·1 Mole pro Liter.	
Blutsäule	100
Blutkörperchensäule	60·0
Volumenprozente der Blutkörperchensäule	60·0

Während also eine Kaliumnitratlösung, die 0·125 Mole pro Liter enthält, im Hämatokriten die Zahl 54 liefert, liefert eine Salpeterlösung von 0·1 Molen pro Liter die Zahl 60·0, unsere Zuckerlösung 58·5. Es fragt sich nun, welche Kaliumnitratlösung gleichfalls die Zahl 58·5 liefern würde, denn eine solche Lösung ist mit der Zuckerlösung isotonisch.

Da (60—54) Teilstriche einer Konzentrationsänderung von 0·125 bis 0·100 entsprechen, werden (58·5—54) Teilstriche mit einer Konzentrationsänderung von $\frac{4·5}{6} 0·025 = 0·0187$ übereinstimmen. Die gesuchte Konzentration der Salpeterlösung, die mit der Zuckerlösung isotonisch ist, stellt sich also auf $0·125 - 0·019 = 0·106$ Mole KNO_3 pro Liter[1]).

Ist die Versuchstemperatur bekannt, so können wir den osmotischen Druck der gebrauchten Zuckerlösung (0·2 Mole pro Liter enthaltend) nach dem Avogadro-van't Hoffschen Satze berechnen und kennen dann auch den osmotischen Druck der Kaliumnitratlösung in Atmosphären.

d. Bestimmung des osmotischen Druckes nach anderen physiologischen Methoden.

Gern möchte ich noch Ihre Aufmerksamkeit auf Massarts[2]) Untersuchungen lenken. Er nahm einen Tropfen Bouillon, in der gewisse Bakterien gezüchtigt waren, und brachte in diesen Tropfen mittels einer Glaskapillare etwas Kaliumcarbonatlösung.

Dies hatte den Zweck, die Bakterien anzulocken; sie traten in das Kapillarrohr, und nach 20 bis 30 Minuten war es ganz damit gefüllt. Setzte man aber der Carbonatlösung wachsende Mengen eines Salzes, z. B. Kochsalz zu, so beobachtete man, dass die Bakterien nur in die schwächsten Lösungen eintraten, während sie von den stärkeren Lösungen abgehalten wurden. Es war nun möglich, eine Grenzlösung aufzusuchen, bei deren

[1]) Wir werden später die Erklärung dafür geben, weshalb eine Zuckerlösung, die 0·2 Mole Zucker pro Liter enthält, nicht mit einer Kaliumnitratlösung isotonisch ist, die gleichfalls 0·2 Mole KNO_3 pro Liter enthält.

[2]) Archives de Biologie Belges 9, 15 (1889), wo sich auch Literaturangabe befindet.

Benutzung die Bakterien sich am Eingang der Kapillare anhäuften, ohne in dieselbe einzutreten.

Es ergab sich nun aus Massarts Versuchen, dass z. B. Spirillum undula und Bacillus megatherium in Lösungen sehr verschiedener Salze eintreten, wenn die Konzentration dieser Salze gleich 0·04 Molen pro Liter oder geringer war; war die Konzentration 0·05 pro Liter, so blieben sie am Eingange der Kapillare. Man erhält den Eindruck, dass die Organismen den Ort verlassen, der ihr Leben bedroht, sobald sich der Wasserverlust geltend macht, den sie in der stärkeren Lösung erleiden.

Auch hier wirken also äquimolekulare Lösungen in derselben Weise.

Massarts Studien über die Empfindlichkeit des Auges gegenüber Salzlösungen verschiedener Konzentrationen sind gleichfalls sehr interessant.

Wie Ihnen bekannt sein dürfte, ruft die Berührung mit reinem Wasser im Auge eine unangenehme Empfindung hervor, während dasselbe der Fall ist, wenn man eine konzentrierte Salzlösung unter die Augenlider bringt. Zwischen diesen beiden Konzentrationen lässt sich nun eine solche ermitteln, die, wie die Tränen, reizlos ist. Es stellte sich heraus, dass eine solche Lösung isotonisch mit der Tränenflüssigkeit ist. Man kann somit die Empfindlichkeit des Auges in dieser Beziehung benutzen, um die Isotonie verschiedener Lösungen festzustellen. Massart fand nun, dass eine Chlornatriumlösung von 1·39% [1]) isotonisch ist mit der Tränenflüssigkeit, während in Übereinstimmung hiermit nach der chemischen Analyse von Beaunis[2]) in der Tränenflüssigkeit 1·3% NaCl vorhanden sind.

Endlich sind noch die Beobachtungen Wladimiroffs[3]) zu erwähnen, der Isotonie zwischen verschiedenen Lösungen feststellte, indem er ermittelte, bei welcher Konzentration gewisse Bakterien ihre Bewegungen in diesen Lösungen einstellten.

Die Diffusion.

Bringen wir in ein Gefäss, das mit einem Gase, z. B. mit Luft gefüllt ist, etwas Brom, so sehen wir, dass sich die rotbraunen Bromdämpfe allmählich durch die ganze Gasmasse bewegen, und diese Bewegung hört erst dann auf, wenn sich das Brom gleichmässig im ganzen Gefässe ver-

[1]) Die Albuminoide, die in der Tränenflüssigkeit gelöst sind, können, wie wir später sehen werden, infolge ihres hohen Molekulargewichts die osmotischen Eigenschaften dieser Flüssigkeit nicht beeinflussen und können hier also unbeachtet bleiben.

[2]) Ausser NaCl sind nur sehr geringe Spuren anderer Salze in dieser Flüssigkeit gelöst.

[3]) Archiv für Hygiene **10**, 81 (1891). Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 529 (1891).

teilt hat. Diesen Vorgang, durch den ein Ausgleich der ursprünglich an den verschiedenen Stellen der Gasmasse bestehenden Konzentrationsunterschiede zustande kommt, nennt man bekanntlich Diffusion (Gasdiffusion). Wir erkennen hierin sofort das Analogon des Vorgangs, den wir früher bei der Auflösung des Zuckers in einer Flüssigkeit kennen gelernt haben (Hydrodiffusion).

Ist der Druck des Broms an einer gewissen Stelle P und an einer anderen Stelle ein geringerer, p, so ist die Ursache der Diffusion dem Druckunterschiede P—p zuzuschreiben, und die Geschwindigkeit, mit der sich der Bromdampf fortbewegt, ist diesem Druckunterschiede proportional zu setzen.

Ganz analog wird die Hydrodiffusion in Lösungen durch den osmotischen Druck der gelösten Substanz verursacht.

Ist an zwei Stellen einer Lösung die Konzentration des gelösten Stoffes eine verschiedene, so entspricht diesem Konzentrationsunterschiede,

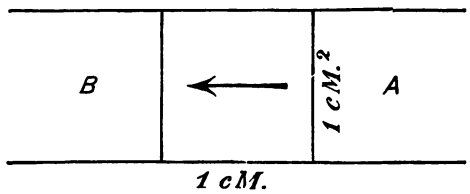


Fig. 34.

wie wir oben gesehen haben, ein Unterschied im osmotischen Drucke an den betreffenden Stellen: es wird eine Bewegung der gelösten Substanz von der Stelle höheren osmotischen Druckes zu der des niedrigeren Druckes eintreten müssen. Die treibende Kraft ist hier der Unterschied der betreffenden osmotischen Drucke, und die Diffusionsgeschwindigkeit wird diesem Druckunterschied proportional sein.

Die ersten eingehenden Untersuchungen über die Diffusion in Flüssigkeiten stammen von Th. Graham[1]) (1851), doch erst im Jahre 1855 wurde von Fick[2]) ein Gesetz aufgestellt, das die Diffusionserscheinungen umfasst, und das sich jetzt, nachdem von Nernst[3]) der osmotische Druck der gelösten Substanz als die Ursache der Diffusion erkannt worden ist, folgendermassen aussprechen lässt:

---

[1]) Lieb. Ann. **77**, 56 u. 129 (1851); **80**, 197 (1851); **121**, 1 (1862). Marignac, Annales de Chimie et de Physique [5] **2**, 546 (1874). Liebermann und Bugarszky, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 188 (1893). Höber, Pflügers Archiv **74**, 225 (1899).

[2]) Pogg. Ann. **94**, 59 (1855).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 613 (1888).

Die Menge gelöster Substanz, die in der Zeiteinheit durch einen bestimmten Querschnitt der Flüssigkeit diffundiert, ist proportional dem Unterschiede der osmotischen Drucke, die in zwei einander sehr (unendlich) nahe liegenden Querschnitten herrschen.

Zur Entwicklung des Begriffes Diffusionskoeffizient denken wir uns eine zylinderförmige Lösungsmenge (Fig. 34); der Zylinder habe eine Länge von 1 cm, und der Querschnitt sei 1 qcm. Zwischen der Konzentration der Lösung im Volumen A und der Konzentration in B herrsche der Konzentrationsunterschied eins, und man sorge dafür, etwa durch kontinuierliche Erneuerung des fortdiffundierenden Stoffes, dass dieser Unterschied fortwährend bestehen bleibt.

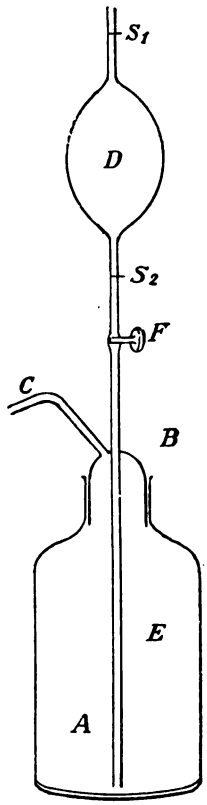


Fig. 35.

Die gelöste Substanz wird sich in der Richtung des Pfeiles nach der Seite (B) der geringeren Konzentration fortbewegen. Die Menge gelöster Substanz, die nach Eintritt des stationären Zustandes im Zylinder durch seinen Querschnitt in der Zeiteinheit diffundiert, nennt man den Diffusionskoeffizienten der gelösten Substanz bei der betreffenden Versuchstemperatur.

Als Zeiteinheit wählt man den Tag, da die Diffusion so langsam vor sich geht, dass bei der Wahl einer kleineren Zeiteinheit die Zahlenwerte der diffundierten Menge sehr klein sein würden. Wenn man sagt: der Diffusionskoeffizient des Harnstoffs bei 7·5° ist 0·810, so bedeutet dies, dass bei der genannten Temperatur aus einer einprozentigen Harnstofflösung pro Tag 0·810 g Harnstoff durch den Querschnitt eines Zylinders von 1 cm Länge und 1 qcm Querdurchschnitt diffundieren.

Wie lässt sich nun dieser Diffusionskoeffizient experimentell bestimmen?

Scheffer[1]) verfuhr folgenderweise: eine Flasche E (Fig. 35) von etwa 90 ccm Inhalt ist am unteren Ende zylindrisch (4 cm breit, 6·5 cm hoch) und wird mittels eines eingeschliffenen Stöpsels B verschlossen. Der Hals der Flasche hat ein Lumen von etwa 1·5 cm. Durch den Stopfen geht ein enges Rohr

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 788 (1882); **16**, 1903 (1883). Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 390 (1888). Siehe auch J. C. Graham, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 257 (1905). Öholm, ibid. **50**, 309 (1905), wo sich auch ausführliche Literaturangaben befinden.

(11 cm Länge, 0·5 mm Lumen), das einen Hahn F und die Kugel D trägt. Diese fasst zwischen den Marken S_1 und S_2 etwa 16 ccm. Das Rohr endet dicht über dem Boden der Flasche. An dem Stopfen B ist ein schwach gebogenes Rohr C angeschmolzen. Soll z. B. der Diffusionskoeffizient des Harnstoffs bestimmt werden, so gibt man Wasser in die Flasche (das dreifache Volumen der Pipette D) und bringt die Pipette, mit der betreffenden Harnstofflösung gefüllt, in die in der Figur abgebildete Stellung. Der ganze Apparat wird darauf in einen Raum gebracht, dessen Temperatur möglichst konstant bleibt. Da nämlich der Diffusionskoeffizient eine Temperaturfunktion ist und sich pro Grad Temperatursteigerung etwa um 2% erhöht, ist dieser Punkt von grosser Wichtigkeit. Ausserdem aber würden durch örtliche Temperaturschwankungen in der Flüssigkeit Strömungen entstehen, die sehr störend auf den Diffusionsvorgang wirken würden. Aus diesem Grunde und wegen der Schwierigkeit, Erschütterungen des Apparates während des Versuches gänzlich auszuschliessen, gehören Diffusionsmessungen zu den schwierigsten Bestimmungen auf physikalisch-chemischem Gebiete.

Ist die Temperatur konstant geworden, so öffnet man den Hahn F und lässt sehr langsam, unter Vermeidung einer Vermischung der Lösung mit dem in E befindlichen Wasser, die Lösung in die Flasche fliessen. Ist die Lösung bis zur Marke S_2 ausgeflossen, so schliesst man den Hahn.

Soll nun der Versuch zur Bestimmung der diffundierten Menge der gelösten Substanz unterbrochen werden, so füllt man die Pipette wiederum mit Harnstofflösung und lässt diese durch Öffnen des Hahnes so lange in die Flasche treten, bis die Flüssigkeit, die sich in E befindet, das Rohr C erreicht hat. Die Pipette wird aufs neue gefüllt und in E entleert, während man die bei C auslaufende Flüssigkeit in einem Kölbchen auffängt und zur Analyse beiseite stellt.

Diese Manipulationen werden wiederholt, so dass man den Inhalt der Flasche in vier gesonderten Teilen auffängt, die jeder für sich analysiert werden. In dieser Weise erfährt man die Mengen der gelösten Substanz, die in die verschiedenen Schichten nach einer bestimmten Zeit diffundiert waren.

Auf die etwas umständliche Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus den erhaltenen Analysenzahlen kann ich hier nicht näher eingehen. Als Beispiele seien nur folgende Zahlenwerte angeführt:

Name des diffundierenden Stoffes	Temperatur	Diffusionskoeffizient
Harnstoff	7·5°	0·81
Chloralhydrat	9·0	0·55
Mannit	10·0	0·38

Die Bedeutung der Zahlenwerte in der letzten Kolumne haben wir bereits oben besprochen. Über die Diffusion der starken Säuren, der starken Basen und der Salze können wir hier nur mitteilen, dass es mit Hilfe der von Nernst aufgestellten Diffusionstheorie, die auf der Theorie des osmotischen Druckes fusst, möglich ist, die Diffusionskoeffizienten derartiger Stoffe vorauszuberechnen.

Inwiefern diese Theorie mit den Versuchen übereinstimmt, zeigt folgende Tabelle, in der k den Diffusionskoeffizienten der betreffenden Stoffe bei 9° vorstellt. Bei der Beurteilung der Übereinstimmung beachte man das oben Gesagte, dass nämlich Diffusionsbestimmungen zu den schwierigsten Aufgaben der experimentellen physikalischen Chemie gerechnet werden müssen.

Name des Stoffes	k (beobachtet)	k (berechnet)
Salzsäure	2·30	2·35
Kaliumhydroxyd	1·85	2·13
Chlornatrium	1·11	1·19
Chilesalpeter	1·03	1·15
Essigsaures Natrium	0·78	0·86

Während die Diffusion in Gasen mit grosser Geschwindigkeit vor sich geht, man denke dabei z. B. an die bedeutende Geschwindigkeit, mit der sich Riechstoffe bis in grosse Entfernungen verbreiten, ist die Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe eine äusserst geringe, wie die obigen Zahlen beweisen.

Es ist dies der Tatsache zuzuschreiben, dass die gelöste Substanz bei ihrer Bewegung durch die Flüssigkeit einen enormen Reibungswiderstand zu überwinden hat. Ein Analogon findet man in der grossen Langsamkeit, mit der in Flüssigkeiten suspendierte Pulver sich zu Boden setzen, wenn sie auch spezifisch schwerer sind als die Flüssigkeit, in der sie sich befinden.

Mittels der Nernstschen Diffusionstheorie berechnet sich die Kraft, die nötig ist, um 1 Mol Rohrzucker (342 g) mit einer Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde durch Wasser zu verschieben, auf 6700 Millionen Kilogramm; diese Kraft ist ein Mass für den enormen Widerstand, den die Zuckermolekeln bei der Diffusion zu überwinden haben.

Wir haben bisher die Diffusionserscheinungen in ihrer einfachsten Form beschrieben, d. h. die Diffusion ohne zwischengeschaltete Membran. In physiologischer Hinsicht besitzt der letztgenannte Fall indessen eine hohe Bedeutung; es findet ja im Tier- und Pflanzenkörper vielfach eine Diffusion statt zwischen Lösungen, die durch eine tierische Membran getrennt sind, die dem gelösten Stoffe nur teilweise den Durchgang gestattet.

Der Einfluss, den eine derartige Wand auf die Diffusionserscheinungen (bzw. auf die Resorptionsgeschwindigkeit im Tierkörper) ausübt, ist in letzter Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden, doch muss auf deren Besprechung hier verzichtet werden, da sie noch nicht zum Abschluss gelangt sind[1]).

Besonders wichtig für den Physiologen ist die von Th. Graham[2]) und Voigtländer[3]) festgestellte Tatsache, dass die Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe sich nicht ändert, wenn man der Flüssigkeit, in der die Diffusion stattfindet, gelatinöse Stoffe, wie Leim, Agar-Agar usw. zusetzt; selbst bei Zusatz von 4% Agar-Agar zu einer wässerigen Lösung ändert sich die Diffusionsgeschwindigkeit nicht[4]).

Dieses Ergebnis ist aber auch für die Methodik des Studiums der Diffusionserscheinungen von Wichtigkeit: die Störungen, die bei Diffusionserscheinungen auch durch die leisesten Erschütterungen eintreten, können durch Agar-Agarzusatz vollständig unschädlich gemacht werden.

Früher (siehe Seite 22) haben wir bereits darauf hingewiesen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gegenwart gelatinöser Stoffe nicht beeinflusst wird. Die Katalyse des Methylacetats verläuft, wie wir damals sahen, in einer Agar-Agargallerte mit derselben Geschwindigkeit wie in reinem Wasser. Dieses Ergebnis ist nun mit dem soeben über die Diffusionsgeschwindigkeit in derartigen Medien Mitgeteilten in völliger Übereinstimmung. Beim Zustandekommen einer Reaktion zwischen den Molekeln verschiedener Stoffe handelt es sich ja um das Zusammentreffen derselben in dem Medium, in dem sie gelöst sind. Hat dieses Medium auf ihre Bewegungsgeschwindigkeit keinen Einfluss, so kann ein solcher auch nicht bestehen, wenn es sich um das Zusammentreffen der betreffenden Teilchen handelt.

---

[1]) Hamburger, du Bois-Reymonds Archiv, Physiol. Abt. 1896, 302 und 428. Cohnheim, Zeitschr. f. Biologie **18**, 129 (1898). Höber, Pflügers Archiv **74**, 225 und 246 (1899), wo sich Literaturangabe befindet. Hedin, ibid. **78**, 205 (1899). Kövesi, Physiol. Zentralblatt **11**, 595. Eckardt, Über die Diffusion und ihre Beziehung zur Giftwirkung. Dissertation. Leipzig 1898. Overton, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 189 (1897).

[2]) Lieb. Ann. **121**, 1 (1862).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 316 (1889). Vgl. auch Arrhenius, ibid. **10**, 51 (1892). Calugareanu und V. Henri, Compt. rend. Soc. biol. 1. Juni 1901. Morse und Pierce, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 589 (1903). Bechhold und Ziegler, ibid. **56**, 105 (1906).

[4]) Vgl. auch Kurt Meyer, Hofmeisters Beiträge **7**, 393 (1905) und Bechhold und Ziegler, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 105 (1906).

Auch auf die sogen. festen Lösungen, die wir früher bereits mit einigen Worten erwähnt haben (vgl. Seite 86), möchte ich an dieser Stelle noch kurz zurückkommen. Es liegen nämlich auf dem Gebiete der Diffusionserscheinungen eine Anzahl von Tatsachen vor, die das Bestehen derartiger Lösungen beweisen[1]).

Wird bei gewöhnlicher Temperatur ein Bleizylinder auf einen Zylinder aus Gold gesetzt, und presst man beide mittels eines Schraubstocks gegeneinander, so diffundiert das Gold in das Blei hinein. Man kann sich hiervon überzeugen, indem man von Zeit zu Zeit dünne Scheiben aus dem Bleizylinder schneidet und sie auf ihren Goldgehalt untersucht. Roberts-Austen benutzte zu derartigen Versuchen Zylinder von 0·28 cm Durchmesser und 25 cm Höhe.

Nach 4 Jahren waren die Bleizylinder vollständig mit den Goldzylindern zusammengeschweisst. Es wurden dann eine Bleischeibe von 0·75 mm Höhe und einige andere Scheiben von 0·23 mm Höhe abgeschnitten. In den unteren vier Scheiben war das Gold sehr deutlich nachweisbar, in den nachfolgenden nur spurenweise.

Bei den Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf diese Diffusionserscheinungen stellte sich heraus, dass der Betrag an Gold, der bei 18° in festes Blei diffundiert, nach 1000 Jahren derselbe sein würde, wie der, der nach einem Tag in geschmolzenes Blei (326°) diffundiert.

In einer seiner oben zitierten Abhandlungen über die Diffusion sagt Graham[2]): „Auch ist der Umfang, innerhalb dessen das Diffusionsvermögen verschiedener Substanzen ein ungleiches ist, ein ebenso weiter wie der, innerhalb dessen die Spannkraft der Dämpfe verschiedener Substanzen sich ungleich zeigt. So kann man vom Kalihydrat sagen, dass seine Diffusionsgeschwindigkeit doppelt so gross ist wie die des schwefelsauren Kaliums, und vom schwefelsauren Kalium wiederum, dass es eine noch einmal so grosse Diffusionsgeschwindigkeit hat wie Zucker, Alkohol oder schwefelsaures Magnesium. Aber alle die ebengenannten Substanzen gehören bezüglich ihres Diffusionsvermögens zu denjenigen, die den flüssigen Körpern vergleichbar sind. Die nur äusserst langsam diffundierenden, bezüglich der Diffusion also den fixeren Körpern vergleichbaren Substanzen gehören einer anderen Klasse chemischer Individuen an, welche durch ihre Unfähigkeit, den krystallinischen Zustand anzunehmen, charakterisiert sind. Dazu gehören Kieselsäurehydrat, die Hydrate von Ton-

[1]) Spring, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 536 (1888); **15**, 65 (1894). Roberts-Austen, Philosophical Transactions of the Royal Society A **187**, 383 (1896). Auch Proceedings of the Royal Society **67**, 101 (1901).

[2]) Lieb. Ann. **121**, 1 (1862).

erde und analogen Metallerden, wenn sie in der löslichen Form existieren, ferner Stärkemehl, Dextrin, die Gummiarten, Caramel, Tannin, Albumin, Leim, vegetabilische und animalische Extraktivsubstanzen. Ein sehr geringes Diffusionsvermögen ist nicht die einzige Eigenschaft, welche diesen Substanzen gemeinsam ist. Sie sind auch ausgezeichnet durch den gallertartigen Zustand ihrer Hydrate . . . andererseits scheint ihr eigentümlicher physikalischer Aggregatzustand wie auch ihre chemische Indifferenz gerade für Substanzen erforderlich zu sein, welche an den organischen Vorgängen lebender Wesen Anteil nehmen. Die plastischen Bestandteile des Tierkörpers gehören in diese Klasse. Da Leim als Typus der Substanzen dieser Klasse erscheint, schlage ich vor, sie als Kolloidsubstanzen (Kolloide) zu benennen und ihre eigentümliche Aggregatform als den Kolloidalzustand der Materie. Dem Kolloidalsein ist das Kristallinischsein entgegengesetzt. Substanzen, welche den letzteren Zustand annehmen, werde ich als Krystalloidsubstanzen (Krystalloide) bezeichnen."

Diese Worte des berühmten englischen Forschers kann man bereits als den ersten Anfang der „Kolloidchemie" betrachten. Seitdem ist immer mehr zutage getreten, welche hervorragende Bedeutung den Kolloiden zukommt, so dass es uns heute nicht mehr verwundern kann, dass die überaus schwierigen Probleme, die dieser Teil der Chemie in sich schliesst, in letzter Zeit mit im Vordergrunde des Interesses stehen, speziell auch dort, wo es Fragen gibt, deren Lösung auf physikalisch-chemischem Wege möglich erscheint.

Wir betreten hier ein neues Forschungsgebiet, das für den Biologen von ganz besonderer Bedeutung ist[1]), ein Gebiet, dessen Schwierigkeiten sich aber bisher noch keineswegs haben überwinden lassen. Wir können denn auch hier nur einen flüchtigen Blick darauf werfen, und wir tun es im Anschluss an einige Erscheinungen, die wir in unseren vorhergehenden Vorträgen kennen gelernt haben.

Graham glaubte, auf Grund seiner Versuche eine scharfe Trennung zwischen Kolloiden und Krystalloiden vornehmen zu können. Nicht nur sollten sich beide Körperklassen durch einen ausgeprägten Unterschied in ihrer Diffusionsgeschwindigkeit voneinander unterscheiden, sondern auch das Verhalten ihrer wässerigen Lösungen gegenüber tierischen Membranen sollte ein gänzlich verschiedenes sein und uns ein Mittel zu ihrer Erkennung, bzw. Trennung, an die Hand geben.

Folgender Versuch über das Verhalten gegenüber tierischen Mem-

[1]) Seit einiger Zeit erscheint eine Zeitschrift über die Forschungen auf diesem Gebiete, die Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide.

Membranen möge diese Auffassung belegen: wir binden über den Rand eines beiderseitig offenen Glaszylinders an einer Seite ein Stück Pergamentpapier und tauchen ihn in ein Gefäss, das mit Wasser gefüllt ist. Giessen wir nun in den inneren Zylinder eine Lösung eines Krystalloids, z. B. eine Zuckerlösung, und überlassen den Apparat (man nennt ihn, wie Ihnen bekannt sein dürfte, einen Dialysator) sich selbst, so findet man nach einiger Zeit, dass der Zucker durch die Pergamentmembran in die äussere Flüssigkeit übergetreten ist: die Membran ist also durchlässig für den gelösten Zucker.

Bringt man statt der Zuckerlösung Bredigsche Platinlösung (vgl. Seite 30) in den Glaszylinder, so befindet sich das Platin selbst nach längerer Zeit auf der inneren Seite der Membran, d. h. es stellt sich heraus, dass die tierische Membran für das in der Platinlösung vorhandene Platin nicht durchlässig ist. Da sich nun unsere Platinlösung der Membran gegenüber wie eine Leimlösung verhält, zählt man sie zu den kolloidalen Lösungen, denen man auch den Namen Pseudolösungen oder (Hydro)-Sole beigelegt hat, im Gegensatz zu wahren Lösungen, die Krystalloide zu liefern imstande sind.

Untersuchungen der Neuzeit[1]) haben indessen gelehrt, dass sich eine so scharfe Trennung, wie Graham sie sich dachte, nicht durchführen lässt, dass im Gegenteil gewisse Abstufungen zwischen den Pseudolösungen und den wahren Lösungen bestehen; dies zeigt sich schon darin, dass auch die Diffusion der Lösungen mancher Krystalloide durch tierische Membran erschwert wird[2]).

Dass die Diffusionsgeschwindigkeit der Kolloide so gering ist, wird im Lichte der Theorie des osmotischen Druckes sofort verständlich. Der langsamen Diffusion entspricht ein geringer osmotischer Druck, und es ergibt sich tatsächlich, dass dieser Druck bei den sogenannten kolloidalen Lösungen ein sehr geringer ist, da sie ein hohes Molekulargewicht besitzen. So ergibt sich z. B. aus Pfeffers Messungen des osmotischen Druckes von Leimlösungen das Molekulargewicht des Leims zu etwa 5000, aus Messungen Linebargers das Molekulargewicht der kolloidalen Wolframsäure zu etwa 1700.

Für uns ist von Interesse das Verhalten der Pseudolösungen gegen-

---

[1]) Literaturübersicht vgl. Fussnote 2, Seite 132.

[2]) Sehr bemerkenswert ist die Mitteilung von C. Eijkman im Zentralblatt für Bakteriologie **29**, 841 (1901), nach der eine Leimlösung, auf eine Agar-Agarplatte gebracht, in kurzer Zeit in dieselbe hineindiffundiert, falls nur für eine geeignete Temperatur Sorge getragen wird, damit die Lösung nicht erstarrt. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung dürften lohnend sein.

über gewissen Reagenzien, sowie ihr Verhalten gegen Temperaturerhöhung.

Setzt man z. B. zu dem (kolloidalen) Bredigschen Platinsol eine verdünnte Lösung einer Säure, eines Salzes oder einer Base[1]), so ballt sich das gelöste Platin zusammen und setzt sich in Flocken zu Boden: die Lösung wird „ausgeflockt". Die gleiche Erscheinung tritt beim Erwärmen der Lösung ein (vergl. Seite 34). Ähnliches lässt sich beobachten, wenn die Enzyme, die gleichfalls den Kolloiden zuzuzählen sind, in gelöstem Zustande mit den Lösungen dieser Agenzien zusammentreffen, oder wenn ihre Lösung erwärmt wird. Auf diese Tatsache ist das früher beschriebene Unwirksamwerden der Enzyme zurückzuführen[2]).

---

[1]) Im allgemeinen einen Stoff, den wir später als Elektrolyten definieren werden.

[2]) Siehe über Kolloide ausser den bereits zitierten Arbeiten: Arthur Muller, Die Theorie der Kolloide. Leipzig und Wien 1903. Derselbe, Bibliographie der Kolloide, Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 121 (1904). Alfred Lottermoser, Über anorganische Kolloide. Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Band 6. Stuttgart 1901. Höber und Gordon, Hofmeisters Beiträge **5**, 433 (1904). Bredig, Referat in den Berichten über einzelne Gebiete der angewandten physikalischen Chemie, herausgeg. von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft. Berlin 1904, Seite 75. J. L. Beyer, Über die Verwendung kolloidaler Metalle in der Medizin in: Moderne ärztliche Bibliothek, Heft 6, Berlin 1904. Richard Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905. Derselbe, Über Kolloidchemie. Leipzig 1907. (Vortrag, gehalten auf der 78. Naturforscherversammlung zu Stuttgart 1906.) Wolfgang Pauli, Beziehungen der Kolloidchemie zur Physiologie. Leipzig 1906. (Vortrag, gehalten auf der 78. Naturforscherversammlung zu Stuttgart 1906.) Ferner: Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 2. Aufl. Seite 197ff. Leipzig 1907. Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften **3**, 394. Wiesbaden 1904.

Zehnter Vortrag.

Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Stoffe.

a. Die Gefrierpunktserniedrigung.

Wie die indirekte Messung des osmotischen Druckes mittels der plasmolytischen Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts eines gelösten Stoffes benutzt werden kann, haben wir bereits früher gezeigt (vgl. Seite 116).

Wir wollen uns nunmehr der Besprechung zweier Methoden zuwenden, durch die wir wiederum indirekt, jedoch mit weit grösserer Genauigkeit als auf biologischem Wege, zur Kenntnis des Molekulargewichts gelöster, nicht flüchtiger Stoffe gelangen können.

Der englische Militärarzt Blagden[1]) hatte bereits 1788 beobachtet, dass der Gefrierpunkt einer Lösung niedriger liegt als der des reinen Lösungsmittels.

Da es sich bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung (Kryoskopie) verdünnter Lösungen meistens um die Ermittlung geringer Temperaturdifferenzen handelt, sind spezielle Vorrichtungen für derartige Messungen im Gebrauch.

Vielfach wird der Apparat von Beckmann[2]) zu derartigen Zwecken benutzt. Derselbe ist in Fig. 36 (Seite 134) abgebildet. C ist ein Batterieglas, das einen Metalldeckel trägt. Durch eine Öffnung wird das Glasrohr B gesteckt, dem ein durchbohrter Kork aufgesetzt wird. Durch die Bohrung geht das eigentliche Gefriergefäss A, das seitlich einen Stutzen trägt, der zum Einbringen der Substanz dient. Der Raum zwischen A und B wirkt als Luftmantel; infolgedessen nimmt eine Lösung, die wir in A bringen, die Temperatur der Umgebung (in C) nur allmählich an. Das Gefriergefäss ist mittels eines Pfropfens verschlossen, der ein Thermometer D und einen Rührer aus Platindraht durchlässt. Das Thermometer ist in Hundertstelgrade geteilt; es lassen sich Tausendstelgrade schätzen.

---

[1]) Philosophical Transactions of the Royal Society 78, 277 (1788). Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 56 (1894).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 638 (1888); 7, 323 (1891); 21, 239 (1896); 22, 616 (1897); 44, 169 (1903); 51, 329 (1905); 58, 543 (1907). Die Praxis der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ist u. a. ausführlich beschrieben in H. Biltz, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung. Berlin 1898.

Soll mittels dieses Apparates z. B. die Gefrierpunktserniedrigung einer Zuckerlösung bestimmt werden, so verfährt man folgenderweise:

In A gibt man eine abgewogene Menge destillierten Wassers[1]) und bringt das Thermometer, dessen Quecksilbergefäss vollständig eintauchen soll, an die bezeichnete Stelle.

Der Zylinder C wird gefüllt mit einer Kältemischung von konstanter Temperatur, die einige Zehntelgrade unterhalb der vermutlichen Gefriertemperatur der Lösung liegt. Auf diese Kältemischung kommen wir nachher noch zu sprechen.

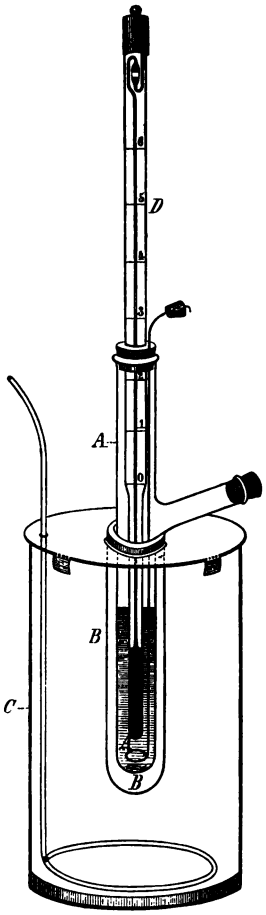


Fig. 36.

Das Gefrierrohr A wird zunächst abgekühlt, indem man es direkt in die Kältemischung steckt. Hat das Wasser in A nahezu die Gefriertemperatur erreicht, so trocknet man A schnell von aussen ab, setzt es in B, und B in C. Die Temperatur des Wassers fällt nun langsam, selbst bis unterhalb des Gefrierpunktes (Unterkühlung).

Ist eine Unterkühlung von etwa einigen Zehntelgraden erreicht, so rührt man stark mit dem Rührer um. Meistens gefriert nun das Wasser sofort; sollte dieses nicht der Fall sein, so gibt man in das Rohr A einen ganz kleinen Eiskrystall. Das Thermometer steigt dann plötzlich, indem beim Gefrieren des Wassers seine latente Schmelzwärme frei wird. Endlich erreicht die Temperatur ihr Maximum, das einige Minuten bestehen bleibt. Diese Temperatur wird am Thermometer abgelesen und als Gefriertemperatur des reinen Wassers notiert. Sodann nimmt man das Rohr A in die Hand, um das entstandene Eis zu schmelzen, und gibt durch den Stutzen eine abgewogene Menge Zucker in das Wasser. Sehr bequem ist es, die zu lösende Substanz in Form von Pastillen durch den Stutzen in das Gefriergefäss gleiten zu lassen. Diese Pastillen lassen sich in einer speziell dazu eingerichteten kleinen Presse anfertigen. Nachdem durch Rühren die Auflösung des Zuckers bewirkt ist, wiederholt man die Manipulationen, die

[1]) Die Anforderungen, die man an dieses Wasser zu stellen hat, werden wir später, bei der Besprechung der Leitfähigkeit gelöster Elektrolyte, näher erörtern.

soeben für das reine Wasser beschrieben wurden, und findet in dieser Weise den Gefrierpunkt der betreffenden Lösung.

Durch Subtraktion des Gefrierpunktes der Lösung von dem des reinen Wassers ergibt sich die Erniedrigung, die der Gefrierpunkt des Wassers durch Auflösen des Zuckers erfahren hat. Einige Bemerkungen über die Bedingungen, die einzuhalten sind, mögen hier noch Platz finden.

Von grosser Wichtigkeit ist die Regulierung der Temperatur des Kältebades. Bis vor einigen Jahren wurden die meisten derartigen Bestimmungen bei starker Unterkühlung ausgeführt, d. h. die benutzte Kältemischung hatte eine Temperatur, die viele Grade unterhalb der Gefriertemperatur der Lösung lag. Die Untersuchungen von Nernst und Abegg[1]), auf die wir hier nicht näher eingehen können, haben indes ergeben, dass sich infolge des Gebrauches derartig grosser Unterkühlungen bedeutende Fehler in die Bestimmung des Gefrierpunktes der Lösungen einschleichen können, so dass man dafür zu sorgen hat, dass die Temperatur des Kältebades nicht tiefer als einige Zehntelgrade unterhalb des Gefrierpunktes der Lösung liegt.

Diese konstanten Temperaturen lassen sich durch den Gebrauch sogenannter Kryohydrate erzielen[2]). Man bringt zu diesem Zwecke in den Zylinder C ein Gemisch aus einem fein gepulverten Salze und Eis oder Schnee und sorgt dafür, dass stets ein Überschuss an Salz vorhanden ist. In der nachstehenden kleinen Tabelle sind die konstanten Temperaturen verzeichnet, die sich mittels der angeführten Salze erzielen lassen:

Name des Salzes	Temperatur	Name des Salzes	Temperatur
Kalialaun	— 0·4°	Kaliumnitrat	— 2·9°
Glaubersalz	— 1·2	Strontiumnitrat	— 5·7
Kaliumbichromat	— 1·0	Zinksulfat	— 6·6
Kaliumsulfat	— 1·5	Chlorbaryum	— 7·8
Kupfersulfat	— 1·6		

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 681 (1894). Vgl. auch Raoult, ibid. **27**, 617 (1898), wo sich Literaturangabe befindet. Batelli und Stefanini, Nuovo Cimento [4] **9**, (1899), zitiert nach Separatabdruck.

[2]) Zur Erläuterung des Begriffes „Kryohydrat" sei Folgendes bemerkt: kühlt man eine verdünnte wässerige Salzlösung ab, so scheidet sich beim Gefrierpunkte der Lösung zunächst reines Eis aus. Infolge dieser Abscheidung nimmt die Konzentration der Lösung zu; wird die zurückgebliebene Lösung weiter abgekühlt, so erreicht man endlich eine Temperatur, bei der die Lösung gesättigt ist. Bei weiterer Temperaturerniedrigung scheidet sich ein Gemisch von Eis und Salz aus, in dem dieselben in demselben Verhältnis enthalten sind, wie in der beim Gefrierpunkt gesättigten Lösung. Bei dieser Temperatur schmilzt das Gemenge von Eis und Salz, das man ein Kryohydrat nennt, bei vollkommen konstanter Temperatur. Solange sich nicht die ganze Masse verflüssigt hat, bleibt bei der Schmelzung die Temperatur konstant. Vgl. E. Schrader,

Statt dieser Kryohydrate zur Erzielung konstanter Temperaturen lässt sich auch vorteilhaft ein Kühlbad benutzen, dessen Temperatur durch schnelle Verdampfung von Schwefeläther oder Schwefelkohlenstoff konstant erhalten wird. Der betreffende Apparat (Fig. 37) ist von Claude und Balthazard[1]) zur Ermittlung des Gefrierpunktes des Harns gebaut worden und ist demjenigen Raoults[2]) nachgebildet. Die mit diesem Apparate erzielten Resultate sind sehr befriedigend, und deshalb dürfte er sich auch als klinisches Instrument empfehlen. a ist das Gefriergefäss, b das Schutzrohr, das sich ja auch im Beckmannschen Apparat befindet. In den Zylinder A gibt man Schwefeläther (bis zu $^3/_4$ der Höhe), in b etwas Alkohol, der als Wärmeleiter zwischen dem Äther und der Flüssigkeit dient. Das Niveau des Alkohols in b soll stets niedriger stehen als das der Flüssigkeit in a.

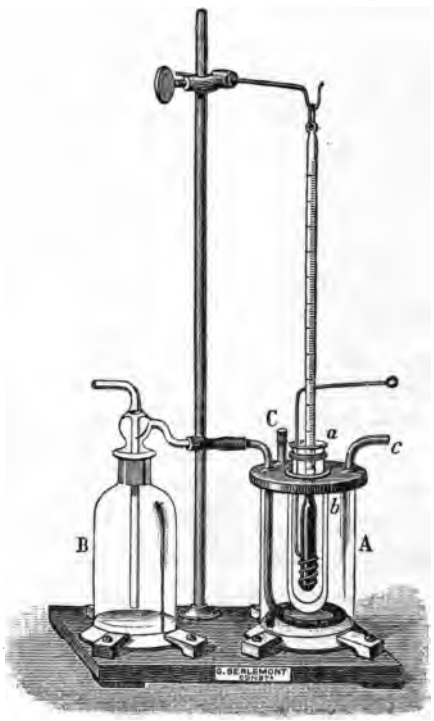


Fig. 37.

Das Rohr c wird an eine Wasserluftpumpe angeschlossen; wenn sie arbeitet, tritt Luft durch die Flasche B, in der sich konzentrierte Schwefelsäure zum Trocknen des Luftstromes befindet, durch eine Anzahl Löcher in den Äther und bringt ihn zum schnellen Verdampfen. Die Temperatur lässt sich in bequemster Weise regulieren, bzw. konstant erhalten, durch Regulierung des Luftstromes. Im übrigen sind die Bestimmungen wie mit dem Beckmannschen Apparat auszuführen.

Programm des Realgymnasiums zu Insterburg 1899, wo sich Literaturangabe befindet. Ferner Pfaundler, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 2223 (1877). Offer, Sitzungsber. der Wiener Akad., math.-nat. Klasse, 2. Abt. **81**, 1058 (1880). Roloff, Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 325 (1895). de Coppet, ibid. **22**, 239 (1897).

[1]) La Cryoscopie des Urines, Paris 1901. Vgl. auch Theod. Cohn, Festschrift für M. Jaffé, Braunschweig 1901, Seite 407. Paul Mulon, Thèse Paris 1901. Ernst Cohen, Chemisch Weekblad **1**, 65 (1903). Guye, Journ. de chimie physique **1**, 383 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 617 (1898).

Werden nun in der beschriebenen Weise die Gefrierpunkte von verdünnten Lösungen verschiedener Stoffe bestimmt, so findet man, wie schon Blagden beobachtet hatte, dass die Gefrierpunktserniedrigung der Konzentration des gelösten Stoffes proportional ist.

Nachstehende Tabelle zeigt dies für wässerige Zuckerlösungen. Unter m ist die Anzahl Mole gelösten Zuckers pro 100 g Wasser angegeben, unter t die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung. Weiter ist der Wert $\frac{t}{m}$ berechnet worden, d. i. also die (fiktive) Erniedrigung des Gefrierpunktes, die eine wässerige Lösung zeigen würde, falls in derselben pro 100 g Wasser 1 Mol des gelösten Stoffes vorhanden wäre. Die letzte Zahl (K) nennt man die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers.

m	t	K
0·01305	0·2450	18·8
0·00688	0·1247	18·1
0·003534	0·0634	17·9
0·00178	0·0337	18·8

Bestimmt man für andere Stoffe, wie z. B. Harnstoff, Äthylalkohol usw. gleichfalls die Erniedrigung des Gefrierpunktes, die sie hervorrufen würden, falls man in 100 g Wasser 1 Mol derselben löst, so ergibt sich für K derselbe Wert. So wurde z. B. für eine wässerige Lösung von Äthylalkohol gefunden:

m	t	K
0·01324	0·2432	18·4
0·00705	0·1307	18·5
0·00364	0·0685	18·8

Als Mittel von vielen Bestimmungen, die mit wässerigen Lösungen sehr verschiedener Stoffe ausgeführt worden sind, hat sich K gleich 18·6 ergeben.

Die Bedeutung dieser Zahl ist nun die, dass, falls man ein Mol eines beliebigen Stoffes[1]) in 100 g Wasser lösen würde, die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung gleich 18·6° sein würde, d. h. also, dass sie statt bei 0° (dem Gefrierpunkte des Wassers) bei — 18·6° zum Gefrieren käme. Für jedes Lösungsmittel lässt sich in dieser Weise ein bestimmter Wert der molekularen Gefrierpunktserniedrigung (K) angeben.

Folgende Tabelle enthält die betreffenden Werte von K für einige Lösungsmittel nebst Angabe des Gefrierpunktes (Schmelzpunktes) derselben.

[1]) Auf die Abweichungen von dieser Regel werden wir später, bei der Behandlung der sogen. elektrolytischen Dissoziation, zurückkommen.

	Wasser	Essigsäure	Benzol
Molekulare Gefrierpunktserniedrigung K	18·6°	39·0°	50·0°
Gefrierpunkt	0	17·7	5·4

Ist das Molekulargewicht einer Substanz, die sich in irgend einer Flüssigkeit löst, unbekannt, kennt man aber den Wert von K für dieses Lösungsmittel, so ist es möglich, durch Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung der Substanz von bekanntem Gehalt ihr Molekulargewicht zu bestimmen.

Nennen wir die experimentell bestimmte Gefrierpunktserniedrigung, die 100 g des Lösungsmittels durch Zusatz von p Grammen Substanz erleiden, Δ, und ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels gleich K, das zu bestimmende Molekulargewicht gleich M, so ist, da in 100 g des Lösungsmittels $\frac{p}{M}$ Mole gelöster Substanz vorhanden sind, und ein Mol gelöster Substanz in 100 g Lösungsmittel eine Erniedrigung des Gefrierpunktes von K Graden hervorruft:

$$\Delta : K = \frac{p}{M} : 1,$$

also:

$$M = \frac{Kp}{\Delta}. \qquad (1)$$

Als Beispiele seien folgende Versuche angeführt:

a. Von einer Rohrzuckerlösung, die 4·4631 g Zucker in 100 g Wasser enthielt, wurde im Beckmannschen Apparat die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Dieselbe ergab sich zu 0·2450°. Demnach ist das Molekulargewicht des Rohrzuckers:

$$M = \frac{18{\cdot}6 \,.\, 4{\cdot}4631}{0{\cdot}2450} = 338{\cdot}8.$$

Die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ ergibt 342.

b. Die Gefrierpunktserniedrigung Δ einer Lösung, die 4·47 g Essigsäure in 100 g Benzol enthielt, ergab sich zu 1·790°. K ist für Benzol gleich 50; setzen wir diese Werte in die Gleichung (1) ein, so finden wir:

$$M = \frac{50 \,.\, 4{\cdot}47}{1{\cdot}790} = 124.$$

Nun ist die Formel der Essigsäure auf chemischem Wege zu CH_3COOH bestimmt worden; diese Formel ergibt für das Molekulargewicht 60. Da wir auf kryoskopischem Wege 124 gefunden haben, ist die Gefrierpunktsbestimmung ein Beweis für die Annahme, dass die Molekeln der Essigsäure sich in Benzol zu Doppelmolekeln verbinden, dass also Assoziation stattfindet.

Ist das Molekulargewicht (M) einer gelösten Substanz bekannt, und hat man den Gefrierpunkt Δ einer Lösung, die p Gramme Substanz in 100 g des Lösungsmittels enthält, bestimmt, so lässt sich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels nach Gleichung (1) berechnen; es ist ja:

$$K = \frac{M\Delta}{p}.$$

Bisher haben wir die molekulare Gefrierpunktserniedrigung K als eine für jedes Lösungsmittel experimentell zu bestimmende Grösse betrachtet.

Tatsächlich haben die ausgedehnten Untersuchungen Raoults[1]) sie zunächst als eine solche ergeben.

Äusserst wichtig ist es aber, dass diese Konstante, wie van't Hoff[2]) gezeigt hat, sich auf thermodynamischem Wege aus anderen Grössen berechnen lässt.

Er wies nach, dass folgende Beziehung besteht:

$$K = \frac{0{\cdot}01985\,T^2}{W}$$

Hierin ist K die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des betreffenden Lösungsmittels, T die absolute Gefriertemperatur desselben, und W seine latente Schmelzwärme, d. i. die Anzahl Kalorien, die nötig sind, um 1 g des gefrorenen Lösungsmittels bei der Gefriertemperatur in Flüssigkeit von dieser Temperatur überzuführen.

Mittels dieser Gleichung kann man also für jedes beliebige Lösungsmittel die molekulare Gefrierpunktserniedrigung berechnen, wenn sein Gefrierpunkt und seine Schmelzwärme bekannt sind.

Gilt es z. B., die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers mittels dieser Gleichung zu berechnen, so setzen wir:

$$T = 273, \quad W = 79{\cdot}2 \text{ Kalorien}^3),$$

$$K = \frac{0{\cdot}01985 \,.\, 273^2}{79{\cdot}2} = 18{\cdot}7,$$

während der Versuch für K den Wert 18·6 ergeben hat.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht der in dieser Weise berechneten molekularen Gefrierpunktserniedrigung für verschiedene Lösungsmittel und der Werte, die der Versuch [unter Benutzung der Gleichung (1) auf Seite 138] geliefert hat.

Name des Lösungsmittels	Gefrierpunkt	Latente Schmelzwärme in Kalorien	$K = \frac{0{\cdot}01985\,T^2}{W}$	$K = \frac{M\Delta}{p}$
Wasser	0°	79·2	18·7	18·6
Essigsäure[4])	16·7	43·2	38·8	39
Benzol	5·4	30	51	50
Benzophenon	48	21·5	96	95
Diphenylamin	54	24	88·8	88

Ferner ist zu beachten, dass mittels der Gleichung:

$$K = \frac{0{\cdot}01985\,T^2}{W}$$

---

[1]) Annales de chimie et de physique [5] 28, 133 (1883); [6] 2, 66 (1884).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 481 (1887) und Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 110, Seite 69.

[3]) Nach Leduc, Compt. rend. 142, 46 (1906).

[4]) Legt man der Berechnung die sehr exakten Bestimmungen von L. E. O. de Visser, Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas 12, 101 (1893) zugrunde, so findet man K = 35·9. Eine spezielle Untersuchung in dieser Richtung wäre wünschenswert.

aus der bekannten molekularen Gefrierpunktserniedrigung (K) eines Lösungsmittels und seiner bekannten Schmelztemperatur (T) die unbekannte latente Schmelzwärme (W) berechnet werden kann.

Vom Standpunkte des Biologen liegt die grosse Bedeutung der Gefrierpunktsmethode in der Tatsache, dass sie uns in den Stand setzt, die Zahl gelöster Molekeln, die in einem bestimmten Volumen physiologischer Flüssigkeiten vorhanden sind, zu ermitteln.

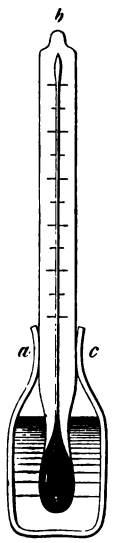


Fig. 38.

Einzelheiten in dieser Richtung werden wir später noch kennen lernen, wenn wir die sogen. elektrolytische Dissoziation gelöster Stoffe behandelt haben werden.

Da man häufig bei der Bestimmung des Gefrierpunktes physiologisch wichtiger Flüssigkeiten nur über sehr geringe Mengen der betreffenden Flüssigkeiten verfügen kann, wollen wir noch einen Apparat beschreiben, der in solchen Fällen (z. B. bei der Blutuntersuchung) wegen seiner geringen Dimensionen gewisse Vorteile bietet. Das sogen. Depressimeter von J. F. Eykman[1]) ist in Fig. 38 abgebildet. Es besteht aus einem kleinen Kölbchen von etwa 10 ccm Inhalt, in dessen Hals ein kleines, in Zehntel-, bzw. Hundertstelgrade geteiltes Thermometer eingeschliffen ist. Die Handhabung des Apparates gestaltet sich bei Benutzung für wässerige Flüssigkeiten in derselben Weise, wie früher für den Beckmannschen Apparat beschrieben wurde. Ein isolierender Luftmantel fehlt hier.

Handelt es sich darum, aus der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung (Δ) einer Lösung ihren osmotischen Druck zu berechnen, so führt folgende Überlegung zum Ziel. Aus unserer Gleichung (1) auf Seite 138 berechnet sich:

$$\Delta = \frac{Kp}{M}.$$

Die Gefrierpunktserniedrigung einer Rohrzuckerlösung, die 1 g Zucker in 100 g Wasser enthält, ist demnach:

$$\Delta = \frac{18{\cdot}6 \,.\, 1}{342} = 0{\cdot}054^{\circ}.$$

Anderseits wissen wir, dass bei 0° der osmotische Druck dieser Lösung 0·651 Atmosphären beträgt (vgl. Seite 114), also bei ihrem Gefrierpunkt (— 0·054°) 0·651 (1 — 0·054 α) = 0·650 Atmosphären. Einer Gefrierpunktserniedrigung von 1 Tausendstelgrad entspricht somit ein osmotischer Druck von $\frac{0{\cdot}650}{54}$ = 0·0120 Atmosphären[2]).

Wir wollen jetzt untersuchen, wie

b. die Siedepunktserhöhung,

die gelöste, nicht flüchtige Stoffe einem Lösungsmittel erteilen, zur Be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 964 (1888). Vgl. auch Guye und Bogdan, Journal de Chimie physique 1, 379 (1903).

[2]) Siehe Fussnote 1 auf Seite 110.

stimmung des Molekulargewichts derselben herangezogen werden kann. (Ebullioskopie).

Wenn Wasser siedet, ist bekanntlich seine Temperatur 100°, falls der Barometerstand 760 mm beträgt. Setzen wir dem siedenden Wasser einen nicht flüchtigen Stoff zu, der sich darin löst, so steigt (bei unverändertem Barometerstand) der Siedepunkt:

Zur Bestimmung dieser Erhöhung ist vielfach ein von Beckmann[1]) vorgeschlagener Apparat im Gebrauch, der in Fig. 39 abgebildet ist. Er besteht aus einem Siedegefäss A mit zwei seitlichen Tuben t_1 und t_2; durch t_1 bringt man die abgewogene Substanz in A, während t_2 zur Einführung eines inneren Kühlers K dient. Das Siedegefäss A setzt sich nach unten bis über den angepassten Ausschnitt einer Asbestpappe L fort und ruht mit dem Boden auf einem darunterliegenden Drahtnetze D. Unterhalb des Verschlussstopfens r wird das Siederohr durch eine Stativklammer N festgehalten. Drahtnetz und Asbestpappe ruhen auf einem Stativringe. Als Luftmantel gegen äussere Abkühlung dient der Glaszylinder G, den man durch Absprengen eines Lampenzylinders erhalten kann, und der nach oben durch eine dünne Glimmerplatte oder eine Platte aus einem anderen schlechten Wärmeleiter (Glas, Asbestpapier) abgeschlossen wird.

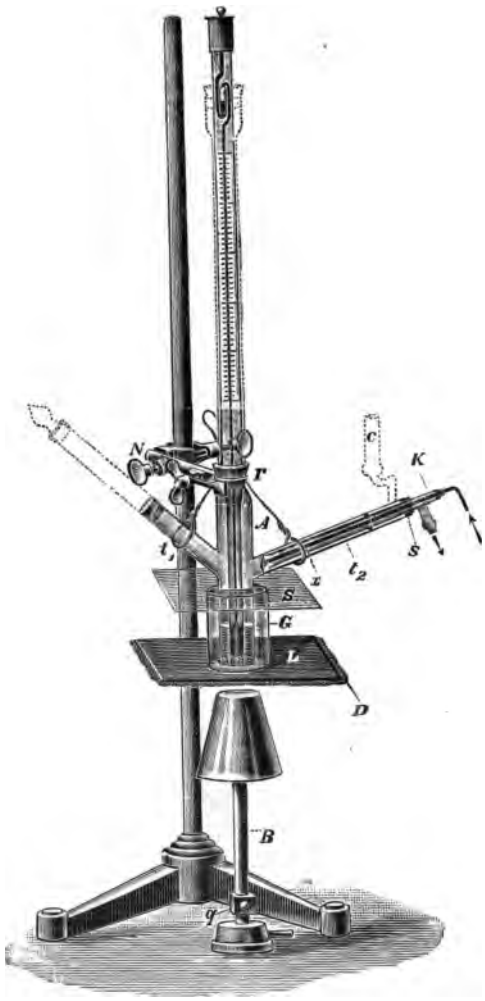


Fig. 39.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 532 (1889); 21, 245 (2896); 40, 129 (1902); 44, 161 (1903); 51, 329 (1905); 53, 137 (1905). Siehe auch die auf Seite 133 in der Fussnote 2 genannte Schrift von H. Biltz.

Die punktierten Fortsetzungen des Gefässes A und des seitlichen Tubus t_1 stellen den Apparat dar, wie er zu Versuchen mit Substanzen abgeändert werden kann, die die Stopfen angreifen.

An dem seitlichen Tubus t_2 ist ein punktiert gezeichnetes Chlorcalciumrohr C für die Fälle vorgesehen, wo hygroskopische Substanzen untersucht werden, oder wo die Temperatur des Kühlwassers unterhalb des Taupunktes der Luft liegt.

In anderen Fällen kann es fortfallen, ebenso die feste Verbindung s zwischen dem äusseren Wasserrohr des Kühlers und dem Tubus t_2. Im letzteren Falle gestattet ein dünner Platindraht, den Kühler in jeder gewünschten Lage festzuhalten. Durch Glasansätze am äusseren Wasserrohr verhindert man, dass es am Tubus anliegt und grössere Schichten Flüssigkeit festhält. Um zu vermeiden, dass Tropfen von im Kühler kondensierter Flüssigkeit plötzlich in das Siedeglas zurückfallen, was erhebliche Temperaturschwankungen zur Folge haben könnte, reicht das Kühlrohr nicht ganz bis in das Siedegefäss hinein, ist am unteren Ende aufgeblasen und seitlich zusammengedrückt. Ein über die Brennerröhre des Brenners B geschobener, horizontal durchbohrter Korkwürfel q gestattet, den Luftzutritt in bequemer Weise zu regulieren.

Zur Erzielung regelmässigen Siedens der Flüssigkeit im Siedegefäss A bringt man eine Anzahl kleiner Tetraeder aus Platinblech hinein. Beim Sieden soll die Flüssigkeit das Thermometergefäss vollständig bedecken.

Auch hier ist es bequem, die zu untersuchende Substanz in Pastillenform in das Siedegefäss einzuführen, nachdem der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels festgestellt worden ist.[1])

Zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung wässeriger Lösungen ist seiner Einfachheit wegen besonders empfehlenswert der Apparat von Mac-Coy[2]) und Smits[3]), der demjenigen Landsbergers[4]) nachgebildet ist. (Fig. 40.) A ist das Siedegefäss (180 mm lang und 30 mm weit), das am oberen Ende ein Seitenrohr b, am unteren Ende die umgebogene Kapillare (3 mm Lumen) a besitzt.

Dieses Siedegefäss wird in einen Glaskolben B mit langem, weitem Halse (etwa 50 mm Lumen) mittels eines Korkes eingesetzt. C ist ein seit-

[1]) Für nähere Einzelheiten über den Gebrauch des Apparates sei auf die Originalarbeiten von Beckmann hingewiesen.

[2]) American chemical Journal **23**, 353 (1900).

[3]) Verslagen Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, Juni 1900.

[4]) Vgl. Landsberger, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 458 (1898). Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 422 (1898). Walker und Lumsden, Journal of the chemical Society **73**, 502 (1898).

licher Stutzen, der mittels eines Pfropfens verschlossen werden kann. Nachdem B teilweise mit Wasser gefüllt worden ist, gibt man in A etwa 25 ccm Wasser und hängt es in B ein. In die Flüssigkeit, die sich in A befindet, wird ein Beckmannsches Thermometer eingetaucht.

Das Gefäss des Thermometers ist von einem zylindrischen Körbchen aus Platingaze umgeben (Höhe 5 cm, Durchmesser ein wenig geringer als der des Siedegefässes). Der ganze Apparat wird auf ein Kupferdrahtnetz gesetzt und mittels eines Argandbrenners erhitzt. C bleibt dabei geöffnet, bis das Wasser in B zu sieden anfängt: wird dann C geschlossen, so entweicht der Wasserdampf aus B durch das Rohr a und verlässt, nachdem er durch das in A befindliche Wasser gegangen ist, den Apparat bei b. Nach einiger Zeit gerät auch das Wasser in A ins Sieden, und 1 bis 2 Minuten später zeigt das Thermometer eine konstante Temperatur an.

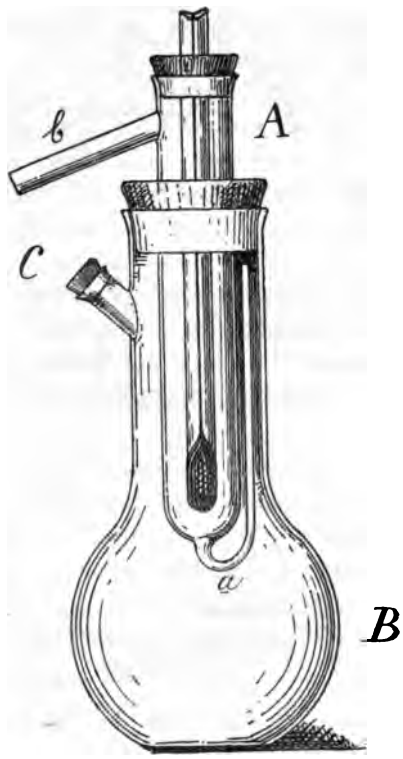


Fig. 40.

Nachdem man sie notiert hat, öffnet man das Rohr C und gibt, während man das Thermometer aus dem Siedegefäss herausnimmt, eine abgewogene Menge Substanz in A. Man setzt das Thermometer wieder an seine Stelle, erhitzt B und schliesst die Öffnung C, nachdem das Sieden angefangen hat.

Etwa $1^1/_2$ Minuten, nachdem die Lösung in A ihre Siedetemperatur erreicht hat (der Siedepunkt bleibt während etwa 3 Minuten bis auf $0{\cdot}001^0$ konstant), öffnet man schnell das Rohr C, verschliesst b mit einem Pfropfen, nimmt A aus B heraus und lässt den Apparat sich abkühlen. Sodann bringt man A (samt Thermometer) auf eine Wage, die das Gewicht bis auf 1 Zentigramm zu ermitteln gestattet.

Ist nun das leere Siedegefäss mit dem Thermometer auch vor dem Versuch gewogen worden, so sind jetzt alle Daten zur Bestimmung der Konzentration der Lösung bekannt. Man kennt dann also die Siedepunktserhöhung einer Lösung bekannter Konzentration.

Man beachte, dass bei allen Siedepunktsbestimmungen der Baro-

meterstand grossen Einfluss ausübt. Bei wässerigen Lösungen entspricht eine Steigung des Barometers von 1 mm einer Zunahme des Siedepunktes von etwa 36 Tausendstelgraden. Es ist nämlich

bei 760·00 mm Druck der Siedepunkt des Wassers gleich 100·0°,
„ 762·727 „ „ „ „ „ „ „ 100·1°.

Einer Steigung des Barometers von 2·727 mm entspricht also eine Siedepunktserhöhung des Wassers von 0·1°, somit einer Steigung von 1 mm Zunahme des Siedepunktes um 0·036°.

Ist der Siedepunkt des reinen Wassers und der einer wässerigen Lösung bei verschiedenen Barometerhöhen beobachtet worden, so ist eine entsprechende Korrektion anzubringen. Der Versuch lässt sich aber auch in der Weise ausführen, dass man sich von eventuellen Änderungen des Barometerstandes während der Ausführung des Versuchs unabhängig macht.

Man arbeitet dann mit zwei Siedeapparaten: in den ersten gibt man reines Wasser, mittels des zweiten bestimmt man erst den Siedepunkt des reinen Wassers, dann den der Lösung. Eine Änderung in der Barometerhöhe während des Versuchs wird dann durch die Änderung des Siedepunktes des Wassers im ersten Apparat angezeigt und kann in Rechnung gezogen werden.

Untersucht man in der beschriebenen Weise die Siedepunktserhöhung, die ein Lösungsmittel durch Zusatz irgend einer nicht flüchtigen Substanz erfährt, so ergibt sich, dass bei verdünnten Lösungen die Siedepunktserhöhung der Konzentration des gelösten Stoffes proportional ist[1]).

Nachstehende Tabelle gibt hierzu die nötigen Belege. Sie bezieht sich auf wässerige Rohrzuckerlösungen. Unter m ist die Anzahl Mole Zucker pro 100 g Wasser angegeben; t ist die beobachtete Siedepunktserhöhung. Weiter ist der Wert $\frac{t}{m}$ berechnet worden, d. i. also die (fiktive) Erhöhung des Siedepunktes, die eine Lösung zeigen würde, falls in derselben pro 100 g Wasser 1 Mol des gelösten Stoffes vorhanden wäre. Diese letzte Zahl (K_1) nennt man die molekulare Siedepunktserhöhung des Wassers.

m	t	K_1
0·0333	0·17	5·105
0·0999	0·51	5·105
0·1332	0·69	5·180

Bestimmt man für andere Stoffe, wie z. B. Harnstoff usw., gleichfalls die Erhöhung des Siedepunktes, die sie hervorrufen würden, falls man

[1]) Vgl. das analoge Verhalten des Gefrierpunktes auf Seite 137.

pro 100 g Wasser 1 Mol derselben löst, so ergibt sich für K_1 derselbe Wert.

Als Mittel von vielen Bestimmungen, die mit den wässerigen Lösungen sehr verschiedener Substanzen ausgeführt worden sind, hat sich K_1 gleich 5·2 ergeben.

Die Bedeutung dieser Zahl ist also die, dass, falls man 1 Mol eines beliebigen Stoffes[1]) in 100 g Wasser lösen würde, die Siedepunktserhöhung 5·2° betragen würde. Diese Lösung würde also bei normalem Barometerstand bei 105·2° sieden. Jedes Lösungsmittel ergibt seinen eigenen Wert für die molekulare Siedepunktserhöhung (K_1). Nachstehend sind diese Werte für einige Lösungsmittel angegeben.

	Wasser	Essigsäure[2])	Benzol	Äthylalkohol	Äther
Molek. Siedepunktserhöhung (K_1)	5·2	29·9	26·1	11·5	21·6
Siedepunkt (bei 760 mm)	100	118	80	79	35

Ist das Molekulargewicht des gelösten Stoffes unbekannt, kennt man aber die molekulare Siedepunktserhöhung des Lösungsmittels, so kann man durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung einer Lösung von bekanntem Gehalt an gelöster Substanz das unbekannte Molekulargewicht derselben finden.

Nennen wir die experimentell bestimmte Siedepunktserhöhung, die 100 g eines Lösungsmittels durch Zusatz von p Grammen Substanz aufweisen, δ, und ist K_1 die molekulare Siedepunktserhöhung dieses Lösungsmittels, so sind, wenn M das unbekannte Molekulargewicht der betreffenden Substanz ist, in 100 g Lösungsmittel $\frac{p}{M}$ Mole gelöster Substanz vorhanden.

Da nun 1 Mol gelöster Substanz in 100 g Lösungsmittel eine Siedepunktserhöhung von K_1 Graden herbeiführen würde, so finden wir M aus dem Ansatze:

$$\delta : K_1 = \frac{p}{M} : 1,$$

$$M = \frac{K_1 p}{\delta}. \qquad (1)$$

Als Beispiel sei folgender Versuch angeführt: die Siedepunktserhöhung einer Lösung von 4·80 g Salicylsäure, $C_6H_4(OH)COOH$, in 100 g Äthylalkohol wurde zu 0·405° ermittelt. Da K_1 für Äthylalkohol (siehe die Tabelle) gleich 11·5 ist, berechnet sich M nach der Gleichung:

$$M = \frac{11{\cdot}5 \,.\, 4{\cdot}80}{0{\cdot}405} = 136,$$

während die Formel $C_6H_4(OH)COOH$ dafür die Zahl 138 liefert.

Ist das Molekulargewicht (M) einer gelösten Substanz bekannt, und hat man die Siedepunktserhöhung δ einer Lösung, die p Gramme gelösten Stoffes in 100 g Lösungs-

[1]) Vgl. Fussnote 4, Seite 139.

[2]) Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 129 (1906).

mittel enthält, bestimmt, so lässt sich die molekulare Siedepunktserhöhung (K_1) aus Gleichung (1) berechnen:

$$K_1 = \frac{M\delta}{p}.$$

Wie die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, so lässt sich auch die molekulare Siedepunktserhöhung auf thermodynamischem Wege ableiten [van't Hoff-Beckmann-Arrhenius[1])]. Ist die Siedetemperatur eines Lösungsmittels nach der absoluten Temperaturskala T_1, ihre latente Verdampfungswärme (d. i. die Anzahl Kalorien, die erforderlich sind, um 1 g des Lösungsmittels bei seiner Siedetemperatur in Dampf von derselben Temperatur überzuführen) gleich W_1, so ist:

$$K_1 = \frac{0{\cdot}01985\, T_1^{\,2}}{W_1}.$$

Gilt es z. B., die molekulare Siedepunktserhöhung des Wassers nach dieser Formel zu finden, so ist $T_1 = 100 + 273 = 373$; $W_1 = 536{\cdot}6$ Kalorien zu setzen.

$$K_1 = \frac{0{\cdot}01985\,.\,373^2}{536{\cdot}6} = 5{\cdot}16.$$

Ganz analog dem früher bei Besprechung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung Mitgeteilten, lässt sich aus der bekannten molekularen Siedepunktserhöhung (K_1) und der bekannten Siedetemperatur (T_1) eines Lösungsmittels die unbekannte latente Verdampfungswärme (W_1) nach obiger Gleichung berechnen.

Handelt es sich ferner darum, aus der beobachteten Siedepunktserhöhung (δ) einer Lösung ihren osmotischen Druck zu berechnen, so ist zu bemerken, dass die Siedepunktserhöhung einer einprozentigen Zuckerlösung sich nach der Gleichung (1) auf S. 145 zu:

$$\delta = \frac{K_1 p}{M}$$

berechnet, worin $K_1 = 5{\cdot}2$; $p = 1$; $M = 342$,

also:
$$\delta = \frac{5{\cdot}2\,.\,1}{342} = 0{\cdot}015^{\circ}.$$

Nun ist anderseits der osmotische Druck dieser Lösung bei 0° gleich 0·651 Atm., also bei der Siedetemperatur $100 + 0{\cdot}015^{\circ} = 100{\cdot}015^{\circ}$ gleich $0{\cdot}651(1 + \alpha t) = 0{\cdot}651\left(1 + \frac{100{\cdot}015}{273}\right)$ Atm. $= 0{\cdot}8892$ Atm.

Einer Siedepunktserhöhung von 15 Tausendstelgraden entspricht demnach ein osmotischer Druck von 0·8892 Atm., somit einer solchen von 1 Tausendstelgrad ein osmotischer Druck von $\frac{0{\cdot}8892}{15} = 0{\cdot}0590$ Atm.[2]). Während ein Grad Gefrierpunktserniedrigung einen osmotischen Druck von 12 Atm. hervorruft[3]), entspricht einer gleich grossen Siedepunktserhöhung ein osmotischer Druck von 59 Atm.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 550 (1889). Beckmann, ibid. 40, 144 (1902).

[2]) Vgl. Fussnote 1 auf Seite 110.

[3]) Vgl. Seite 140.

Elfter Vortrag.

Die elektrolytische Dissoziation.

Wir haben früher bereits darauf hingewiesen (siehe Fussnote Seite 137), dass die Regel: Auflösung eines Mols eines beliebigen Stoffes in 100 g Wasser setzt den Gefrierpunkt desselben um 18·6° herab, in gewissen Fällen nicht gültig ist. Wir wollen jetzt auf diese Ausnahmen, die für unsere weiteren Betrachtungen sehr wichtig sind, näher eingehen. Wir stellen zunächst folgenden Versuch an:

In 100 g Wasser lösen wir 0·682 g Kochsalz und bestimmen die Gefrierpunktserniedrigung, die dieser Zusatz hervorruft. Wir finden dafür 0·424°; die Gefrierpunktserniedrigung, die 1 Mol (= 58·5 g) NaCl hervorrufen würde, wenn es in 100 g Wasser gelöst wäre, betrüge also:

$$\frac{58{\cdot}5}{0{\cdot}682} \times 0{\cdot}424 = 36{\cdot}3^{0}.$$

Da nun aber nach unseren früheren Darlegungen (Seite 137) ein Mol eines beliebigen Stoffes, in 100 g Wasser gelöst, eine Erniedrigung von 18·6° hervorrufen muss, weist die aus dem Versuch mit unserer Kochsalzlösung abzuleitende molekulare Gefrierpunktserniedrigung von 36·3° darauf hin, dass sich nicht 1 Mol, sondern $\frac{36{\cdot}3}{18{\cdot}6} = 1{\cdot}95$ Mole in den benutzten 100 g Wasser befinden.

Wir haben zur Erklärung dieser auffälligen Erscheinung also zu fragen: sind denn auch Gründe vorhanden, die die Annahme gestatten, dass bei der Auflösung von einer Molekel Kochsalz in 100 g Wasser ein Vorgang stattfindet, der dazu führt, dass die entstandene Lösung sich verhält, als ob darin mehr als eine Molekel dieses Salzes gelöst worden wäre?

Diese Frage lässt sich nun dahin beantworten, dass derartige Gründe tatsächlich vorhanden sind. Die nähere Untersuchung hat gelehrt, dass beim Auflösen des festen Kochsalzes in Wasser ein Teil der Molekeln NaCl in ihre Bestandteile, Natrium und Chlor, zerfällt. Gleichzeitig beladen sie sich mit einer bestimmten Elektrizitätsmenge[1]). Diese so entstehenden, mit einer bestimmten Menge Elektrizität beladenen Teilmolekeln

[1]) Clausius, Pogg. Ann. **101**, 338 (1857).

nennt man Ionen. Dementsprechend sagt man: wenn Chlornatrium in Wasser gelöst wird, zerfällt es teilweise in Natriumionen und Chlorionen. Dabei ist zu bemerken, dass jedes Natriumion mit einer bestimmten Menge positiver, jedes Chlorion mit einer gleichgrossen Menge negativer Elektrizität beladen ist. Schematisch stellt man diesen Zerfall so dar:

$$NaCl = Na^{\cdot} + Cl'$$

indem man die positiv geladenen Ionen (Kationen) durch das Zeichen ˙, die negativ geladenen (Anionen) durch ′ andeutet.

Ein ähnlicher Zerfall findet beim Schmelzen gewisser Stoffe statt.

Chemische Verbindungen (wie z. B. NaCl), die im geschmolzenen oder gelösten Zustande Ionen zu liefern vermögen, nennt man nach Faraday Elektrolyte.

Den Zerfall eines Stoffes in einfachere Stoffe nennt man, wie Ihnen bekannt ist, eine Dissoziation, und man spricht in dem hier geschilderten Falle von elektrolytischer Dissoziation, zur Unterscheidung von der anderen Art Dissoziation, die wir früher bereits kennen gelernt haben (Seite 58). Man sagt dementsprechend: wenn festes Chlornatrium in Wasser gelöst wird, tritt elektrolytische Dissoziation ein.

Tritt das positiv geladene Natriumion mit dem (gleichstark) negativ geladenen Chlorion wieder zusammen, so gleichen sich die gleichgrosse positive und negative Ladungen aus, und es entsteht wiederum eine neutrale (nicht elektrisch geladene) Molekel NaCl.

Nicht immer zerfällt eine Molekel eines Stoffes in einfache Ionen, wie $Na^{\cdot}$ und Cl'. Einer der Bestandteile kann auch zusammengesetzt sein. So kennt man z. B. ein Anion OH', das den Namen Hydroxylion trägt. Die Fähigkeit des Wassers, bzw. eines anderen Lösungsmittels, einen Stoff in seine Ionen zu zerlegen, nennt man die dissoziierende Kraft desselben. Diese Fähigkeit ist für verschiedene Lösungsmittel eine sehr verschiedene. Das Wasser hat von den bisher in dieser Richtung untersuchten Stoffen wohl nahezu die grösste dissoziierende Kraft. Welchen besonderen Eigenschaften es dieses Verhalten verdankt, ist noch nicht sicher festgestellt worden[1]).

Das Vorhandensein freier Ionen macht es möglich, dass die wässerige Lösung eines Elektrolyten den elektrischen Strom überhaupt leitet, denn nach Faradays Untersuchungen[2]) ist der Transport elektrischer Ladungen,

[1]) Vgl. die Literaturzusammenstellung über diesen Gegenstand bei H. C. Jones, Amer. chem. Journ. 25, 232 (1901).

[2]) Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 81, 86, 87, 126, 128, 131, 134, 136, 140 (1896—1903).

wie er bei der Leitung der Elektrizität in Lösungen von Elektrolyten stattfindet, nur möglich durch eine Bewegung von Ionen, die diese Ladungen tragen.

Untersuchungen, auf die wir sogleich noch zurückkommen werden, haben nun gelehrt, dass, wenn eine wässerige Chlornatriumlösung mässig verdünnt ist, sich darin neutrale (d. h. nichtdissoziierte) Molekeln NaCl neben Natrium- und Chlorionen befinden. Wird durch Wasserzusatz die Verdünnung vergrössert, so wird die Zahl der nicht in Ionen zerfallenden Molekeln stets geringer, bis endlich bei sehr hoher Verdünnung sämtliche Molekeln in ihre Ionen zerfallen sind, so dass die Lösung dann ausschliesslich $Na^{\cdot}$-Ionen und Cl'-Ionen enthält und nicht mehr undissoziiertes NaCl.

Um falschen Vorstellungen vorzubeugen, sei hier der grosse Unterschied zwischen Ionen und Atomen ausdrücklich betont.

Die Ionen eines Elementes unterscheiden sich nicht nur in ihren Eigenschaften gänzlich von Atomen, sondern auch durch die Tatsache, dass Ionen nur paarweise vorkommen können. Ferner ist z. B. das elementare Chlor in gewöhnlichem Zustande ein grüngefärbtes Gas mit eigentümlichem Geruch, während das Chlorion, das sich durch seine elektrische Ladung schon von elementarem Chlor unterscheidet, weder Farbe, noch Geruch besitzt und nicht im Gaszustand, sondern nur in Lösung vorkommt.

Ähnliche, recht beträchtliche Unterschiede lassen sich stets zwischen den Ionen und den Atomen eines Elementes nachweisen.

Wir werden später noch Gelegenheit finden, auf einige Folgerungen aus dem hier Gesagten näher einzugehen.

Mit Hilfe dieser Theorie der elektrolytischen Dissoziation [Arrhenius[1]) 1887], die also annimmt, dass ein Teil der Molekeln der Elektrolyte in wässeriger Lösung in deren Ionen zerfallen ist, und dass dieser Zerfall mit der Verdünnung zunimmt, so dass in sehr hohen Verdünnungen ausschliesslich die betreffenden Ionen der Elektrolyte in der Lösung vorhanden sind, lässt sich nun die vorhin beim Kochsalz beschriebene Erscheinung der anomalen Gefrierpunktserniedrigung in einfacher Weise deuten. Sind nämlich Ionen als selbständige Teile zu betrachten, die sich ebenso wie die Molekeln am Zustandekommen der Gefrierpunktserniedrigung beteiligen, so sind in unserem Versuch (von Seite 147), wo wir in 100 g Wasser 0·682 g NaCl lösten, nicht ohne weiteres $\frac{0{\cdot}682}{58{\cdot}5}$ Mole NaCl zugegen; wir haben vielmehr, da ein Teil der Molekeln in die Ionen $Na^{\cdot}$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 631 (1887).

und Cl' zerfallen ist, mit einer grösseren Zahl selbständiger Teile (Molekeln + Ionen) zu rechnen, die dementsprechend eine grössere Gefrierpunktserniedrigung (also auch eine grössere Siedepunktserhöhung, bzw. einen grösseren osmotischen Druck) hervorrufen wird, als wenn dieser Zerfall nicht stattgefunden hätte.

Infolge elektrolytischer Dissoziation des gelösten Chlornatriums befinden sich in den angewendeten 100 g Wasser 1·95 mal (Seite 147) so viele Teile (Molekeln + Ionen), als wenn diese Dissoziation nicht eingetreten wäre. Wäre der Zerfall sämtlicher Molekeln in die betreffenden Ionen eingetreten (was bei fortgesetzter Verdünnung endlich der Fall sein würde), so würden wir, da jede Molekel NaCl imstande ist, zwei Ionen zu liefern, in diesem Falle die Zahl 2 statt 1·95 finden.

Unser Versuch beweist also auch, dass in der NaCl-Lösung nicht ausschliesslich Ionen, sondern auch undissoziierte Molekeln vorhanden waren. Der Zerfall in Ionen tritt nun nicht allein ein, wenn es sich, wie im bisher erörterten Falle, um die Lösung eines festen Elektrolyten, wie NaCl, handelt, sondern gleichfalls, wenn gasförmige oder flüssige Elektrolyte in Wasser gelöst werden.

Wir wollen uns jetzt den quantitativen Beziehungen bei der elektrolytischen Dissoziation zuwenden, d. h. wir wollen untersuchen, in welcher Weise man ermitteln kann, wie gross der Teil eines in Wasser gelösten Elektrolyten ist, der in Ionen zerfällt, mit anderen Worten, wie sich die Bestimmung des Dissoziationsgrades der Elektrolyte gestattet.

Arrhenius hat hier den Weg gezeigt. Wir verstehen unter dem Dissoziationsgrad (α) eines gelösten Elektrolyten diejenige Zahl, die uns angibt, welcher Bruchteil einer Molekel des Elektrolyten in Ionen zerfällt.

Nehmen wir an, wir hätten eine Lösung, die in der Volumeneinheit, also in einem Liter, genau 1 Mol des Elektrolyten gelöst enthalte. Ein Teil dieses Mols zerfällt in Ionen, nämlich der Teil α, also sind undissoziiert vorhanden: $(1 - \alpha)$ Mole. Wenn nun jede Molekel k Ionen liefert, so haben wir in unserem Liter $\alpha . k$ Ionen. In Summa enthält mithin das gedachte Volumen Lösung an undissoziierten und dissoziierten Teilen: $1 - \alpha + \alpha . k$.

Was nun den Wert von k betrifft, so sei darauf hingewiesen, dass er für NaCl gleich 2 ist, denn eine Molekel NaCl zerfällt ja in ein Na'-Ion und in ein Cl'-Ion; analog ist für $BaCl_2$ der Wert von $k = 3$ (Ba'' und Cl', Cl'[1]).

---

[1]) Elektrolyte, die, wie NaCl, in zwei Ionen zerfallen, nennt man binäre; solche, wie $BaCl_2$, die bei vollständigem Zerfall deren drei liefern, ternäre.

Wie bereits vorhin besprochen und von Arrhenius zuerst erwähnt wurde, ist ein Elektrolyt bei sehr grosser Verdünnung vollständig in seine Ionen zerfallen. Dann ist also $\alpha = 1$. Wir können nun eine einfache Beziehung finden zwischen dem Dissoziationsgrade α und einer Zahl i, die wir mit van't Hoff den Aktivitätskoeffizienten des betreffenden Elektrolyten nennen wollen. Diese Zahl i gibt uns an, wievielmal der experimentell bestimmte Wert der Gefrierpunktserniedrigung (bzw. Siedepunktserhöhung, bzw. des osmotischen Druckes) der betreffenden Lösung grösser ist als der Wert, den man dafür gefunden haben würde, falls keine Dissoziation stattgefunden hätte. Wir sahen ja früher, dass man infolge der Dissoziation eine grössere Gefrierpunktserniedrigung findet als ohne Dissoziation, und dass wir diese Vergrösserung des Wertes der Tatsache zuzuschreiben haben, dass sich infolge der Dissoziation eine grössere Anzahl Teilmolekeln am Zustandekommen der Erniedrigung beteiligt.

Wir sahen vorhin, dass unser Liter Lösung infolge elektrolytischer Dissoziation $(1 - \alpha + \alpha . k)$ Teilchen enthält. Wäre keine Dissoziation eingetreten, so enthielte das betrachtete Volumen Lösung ein Mol, also ist:

$$i = \frac{1 - \alpha + \alpha . k}{1}.$$

Hieraus folgt:

$$i = 1 + (k - 1)\alpha.$$

Wenn es somit eine geeignete Methode gäbe, um für die Lösung eines Elektrolyten den Dissoziationsgrad α zu ermitteln, so könnte man i berechnen, und dieser Wert müsste dann, wenn unsere vorherigen Betrachtungen richtig gewesen sind, mit dem Werte von i übereinstimmen, den wir aus der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, bzw. der Siedepunktserhöhung, bzw. des osmotischen Druckes derselben Lösung gefunden haben.

Man kann nun den Dissoziationsgrad α gelöster Elektrolyte nach Arrhenius ermitteln durch die

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

(Methode von Kohlrausch.)

Ehe wir näher auf die Bestimmung von α eingehen, möchte ich Sie mit den schönen Untersuchungen F. Kohlrauschs und seiner Mitarbeiter bekannt machen, deren Verständnis für unsere ferneren Betrachtungen unbedingt notwendig ist[1]). Diese Arbeiten wurden bereits mehrere

[1]) Die Arbeiten auf diesem Gebiete sind zusammenfassend dargestellt in: Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898. Die hier gewählte Behandlungsart der Methode entspricht hauptsächlich den Bedürfnissen der Physiologen und Biologen.

Jahre vor der Entwicklung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation unternommen und sind bis in die neueste Zeit fortgesetzt worden.

Kohlrausch bestimmte den Widerstand, den wässerige Lösungen verschiedener Elektrolyte bei wechselnder Verdünnung dem elektrischen Strom

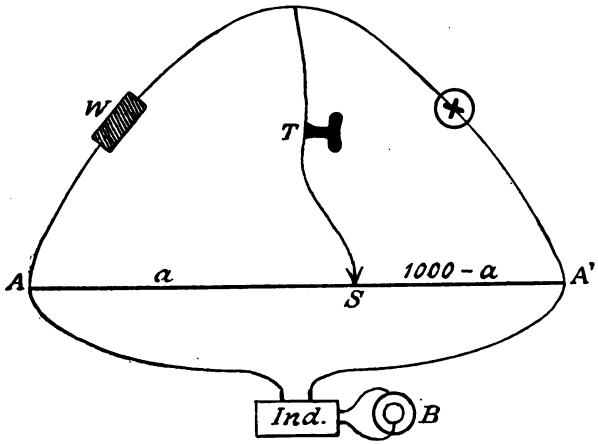


Fig. 41.

bieten. Das Verfahren, das er zu diesem Zwecke ausarbeitete, und das sehr genaue Resultate liefert, ist folgendes:

Der Widerstand der betreffenden Lösung wird in der Wheatstoneschen Kombination gemessen, in einer sogenannten Wheatstoneschen Brücke, die Sie alle kennen. Man vergleicht den Widerstand der Lösung bei einer bestimmten Temperatur mit einem Widerstande von bekannter Grösse.

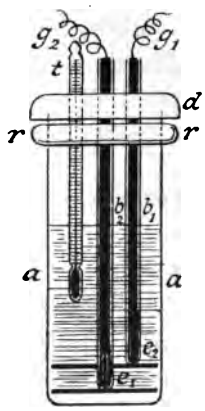


Fig. 42.

In Fig. 41 ist die Schaltung der Apparate, die wir sogleich näher beschreiben wollen, wiedergegeben[1]). X ist das Gefäss, in dem sich die Lösung befindet, deren Widerstand wir bestimmen wollen (Widerstandsgefäss).

Man kann demselben sehr verschiedene Gestalt geben[2]), je nach der Grösse des Widerstandes, den die betreffende Lösung besitzt. Fig. 42 stellt die Form dar, die Arrhenius vorgeschlagen hat, und die vielfach im Gebrauch ist.

Zwei kreisförmige, starke Platinbleche (Elektroden) e_1, e_2, von 3 bis 4 cm Durchmesser werden an starke Platindrähte geschweisst und mit Gold gelötet. Diese Drähte sind in die Glasröhren b_1

[1]) Siehe über andere Schaltungen: Kohlrausch u. Holborn, loc. cit. Seite 38 u. 39.

[2]) Oker-Blom, Zentralblatt für Physiologie 37, 150 (1904).

und b_2 eingeschmolzen, die mittels Marineleims oder dergl. in den Ebonitdeckel d des Glasgefässes aa eingekittet sind. Dem Deckel gibt man mittels einer tiefeingeschnittenen Rille eine feste Lage auf dem Gefäss. Ein Thermometer t reicht durch eine Öffnung des Deckels bis in die Lösung. In b_1 und b_2 gibt man Quecksilber und steckt in dasselbe die dicken, kupfernen Zuleitungsdrähte g_1 und g_2, die den Anschluss an die Wheatstonesche Brücke vermitteln.

Den Abstand der Elektroden e_1 und e_2 wählt man grösser oder kleiner, je nachdem es sich um Lösungen kleineren oder grösseren Widerstandes handelt.

Man füllt das Gefäss aa stets bis zur selben Höhe an; es ist zweckmässig, mit einem Diamanten eine Marke auf der Gefässwand anzubringen. Der Glaszylinder aa wird am oberen Ende durch einen dicken Kautschukring (Schirmring) gesteckt und dann in ein Holzbrett gehängt, das auf dem Rande des in Fig. 1 abgebildeten Thermostaten derart aufliegt, dass aa sich im Wasser des Thermostaten befindet. Der Kautschukring verhindert, dass das Gefäss durch die Öffnung des Brettes in den Thermostaten fällt.

Die Platinelektroden e_1 und e_2 werden platiniert, d. h. mit einer Schicht Platinschwarz (fein verteiltes Platin) bedeckt. Hierdurch wird in den meisten Fällen das sogen. Tonminimum des Telephons, über das wir sogleich sprechen werden, verschärft.

Das Platinieren führt man folgenderweise aus: in das Widerstandsgefäss bringt man eine Lösung von folgender Zusammensetzung[1]) (Lummer und Kurlbaum):

30 g Wasser,
1 g Platinchlorid,
0·08 g Bleiacetat.

Sodann verbindet man die Drähte g_1 und g_2 mit den Polen einer Akkumulatorenbatterie (4 oder 6 Volt) und vertauscht nach je 2 bis 3 Minuten die Pole. Es soll dabei eine ziemlich starke Gasentwicklung stattfinden. Nach etwa 10 Minuten sind die beiden ursprünglich blanken Platinelektroden, die man vorher mit warmer konzentrierter Salpetersäure gereinigt hatte, mit einer samtschwarzen Schicht von fein verteiltem Platin bedeckt. Man setzt die Elektroden nun für einige Tage in öfters erneuertes Wasser zur Entfernung der Platinierungsflüssigkeit, die dem Überzuge ziemlich hartnäckig anhängt.

Ein Apparat, der im Gebrauch sehr bequem ist und besonders deshalb empfohlen werden kann, weil seine Elektroden gegen Verschiebung

[1]) Kohlrausch und Holborn, loc. cit. Seite 9.

geschützt sind, ist die sog. Tauchelektrode nach Kohlrausch (Fig. 43). Um ein Glasrohr aabb sind zwei Streifen (e_1 und e_2) Platinblech gelegt, die mittels dünner Platindrähte gehalten werden. Diese Streifen bilden die Elektroden. An das Rohr aabb ist ein bei v verjüngter Glasmantel sv, geschmolzen, der die Elektroden gegen Verschiebung schützt. Am unteren Ende ist dieser Mantel offen, am oberen Ende besitzt er ein kleines Loch O, das der Luft den Austritt gestattet, wenn man den ganzen Glaskörper in die betreffende Lösung eintaucht.

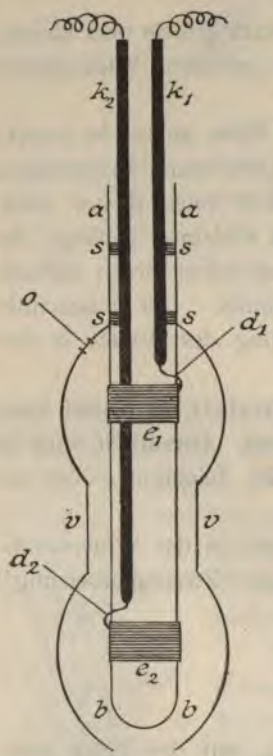


Fig. 43.

Die Verjüngung vv hat den Zweck, den Widerstand zwischen den Elektroden zu vergrössern. In das Rohr aabb sind zwei dünne Röhrchen k_1 und k_2 mittels der Glasstücke ssss eingeschmolzen. An ihrem unteren Ende tragen diese Röhrchen dünne Platindrähte d_1 und d_2, die den Elektroden als Zuleitungen dienen. k_1 und k_2 werden mit Quecksilber gefüllt und durch Kupferdrähte mit der Wheatstoneschen Brücke verbunden.

Die ganze Tauchelektrode wird in einen kleinen Glaszylinder gesteckt, der die zu messende Lösung enthält. Es ist darauf zu achten, dass die Öffnung O niemals untertaucht.

Die Platinierung der Elektroden e_1 und e_2 erfolgt in derselben Weise, wie oben beschrieben wurde.

Schliesslich sei hier noch ein einfacher Apparat zur Messung des elektrischen Widerstandes von Flüssigkeiten beschrieben, der dann besondere Vorteile bietet, wenn nur ganz geringe Mengen Flüssigkeit (etwa 1 ccm) zur Verfügung stehen, wie es häufig bei der Untersuchung tierischer Flüssigkeiten (Harn, Blut usw.) der Fall ist. Der kleine Apparat, den Ph. A. Guye und Bogdan[1]) vorgeschlagen haben, ist in Fig. 44 in seiner wahren Grösse abgebildet.

Kehren wir jetzt wieder zu der in Fig. 41 gezeichneten Schaltung zurück. W ist ein Rheostat (Widerstandssatz), durch den sich beliebige Drahtwiderstände einschalten lassen.

AA′ ist ein dünner Platiniridiumdraht, der über einer einen Meter langer, in Millimeter geteilten Skala aus Holz ausgespannt ist (Fig. 45). Auf

[1]) Journal de Chimie physique **1**, 382 (1903).

diesem Draht, der ein gleichmässiges elektrisches Kaliber besitzen soll[1]), d. h. es sollen gleiche Längen des Drahtes einen gleich grossen Widerstand bieten, kann der Schleifkontakt verschoben werden, der durch Niederdrücken mit dem Draht in Kontakt gebracht werden kann.

T in Fig. 41 ist ein empfindliches Telephon, während Ind. ein kleines Ruhmkorffsches Induktorium vorstellt, das von einem Akkumulator B getrieben wird. Dieses Induktorium soll einen hohen Ton geben. Damit dieser Ton bei der Arbeit nicht störe, stellt man das Induktorium zweckmässig in eine mit Filz ausgekleidete Schachtel.

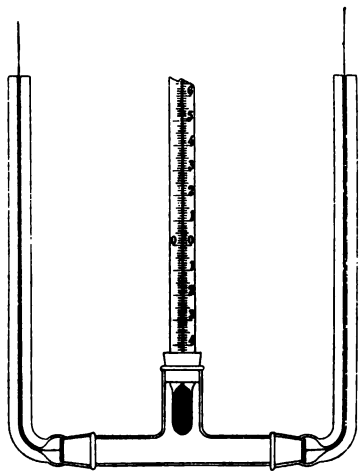


Fig. 44.

Soll nun der Widerstand einer Lösung im Gefässe X bestimmt werden, so stöpselt man, nachdem das Induktorium in Gang gesetzt worden ist, einen gewissen Widerstand im Rheostaten und verschiebt den Schleifkontakt S so lange auf dem Draht AA′ hin und her, bis das Telephon keinen Ton mehr hören lässt, also schweigt. Da es nun meistens nicht gelingt, das Telephon vollständig zum Schweigen zu bringen, sucht man auf AA′ zwei Stellen, wo der Ton gleiche Intensität besitzt, und nimmt als Stelle des Minimums das Mittel der beiden Ablesungen.

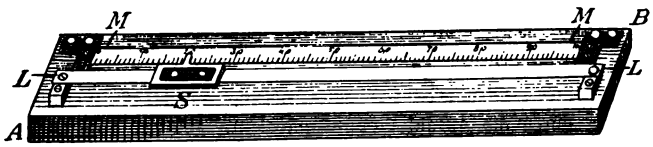


Fig. 45.

Schweigt das Telephon, so ist der Zweig, in dem es sich befindet, stromlos, es gilt dann folgende Beziehung:

$$X : W = (1000 - a) : a,$$

also:

$$X = W \frac{(1000 - a)}{a}.$$

[1]) Jeder Messdraht soll von Zeit zu Zeit daraufhin untersucht werden. Eine bequeme Methode ist die von Strouhal und Barus, Wied. Ann. 10, 326 (1880). Kohlrausch und Holborn, loc. cit. Seite 45.

Da nun W und a (also auch 1000 — a) durch den Versuch bekannt sind, ist X gleichfalls bekannt.

Ist der Widerstandssatz W z. B. in Ohm geteilt, so erfahren wir durch eine solche Messung den Widerstand, den die Lösung besitzt, ausgedrückt in Ohm[1]).

Nun ist aber der Widerstand, den eine Lösung zwischen den beiden Elektroden in unserem Widerstandsgefäss dem elektrischen Strom bietet, u. a. abhängig von dem Abstande und den Dimensionen der Elektroden. Je nachdem der Abstand geringer ist, und die Dimensionen grösser sind, ist der Widerstand ein kleinerer, und umgekehrt.

Wollen wir die Messungen, die von verschiedenen Forschern mit verschiedenen Widerstandsgefässen ausgeführt worden sind, untereinander vergleichen, so müssen wir sämtliche Messungen in demselben Masssystem ausdrücken.

Dieses Masssystem ist durch neuere Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg mit grosser Genauigkeit festgelegt worden, und es würde sich empfehlen, wenn man sich seiner auch in der medizinischen Literatur, wo bisher grosse Verwirrung in dieser Richtung herrscht, bedienen wollte. Dadurch würden sich die umschweifigen Rechnungen umgehen lassen, zu denen man noch vielfach beim Lesen der Abhandlungen verschiedener Autoren genötigt ist.

Als Einheit der Leitfähigkeit (die Leitfähigkeit eines Stoffes ist gleich dem reziproken Wert seines Widerstandes) definieren wir die Leitfähigkeit eines Stoffes, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 qcm Querschnitt den Widerstand von 1 Ohm besitzt. Das Leitvermögen, in dieser Einheit ausgedrückt, bezeichnen wir mit $\varkappa$.

Hat also eine Lösung zwischen zwei Elektroden, die 1 cm voneinander entfernt sind und 1 qcm Oberfläche besitzen, einen Widerstand von $\frac{1}{\varkappa}$ Ohm, so ist das Leitvermögen dieser Lösung $\varkappa$.

Die äquivalente Leitfähigkeit (Λ) einer Lösung ist das Leitvermögen ($\varkappa$) dieser Lösung, dividiert durch die Anzahl Grammäquivalente gelöster Substanz, die pro ccm der Lösung vorhanden sind. Ist diese Anzahl Grammäquivalente pro ccm gleich η, so ist $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$.

Man beachte, dass für einwertige Elektrolyte (wie z. B. NaCl) das Äquivalentgewicht (58·5) und das Molekulargewicht (58·5) zusammenfallen, während für zweiwertige (z. B. H_2SO_4) das Äquivalentgewicht (49) gleich der Hälfte des Molekulargewichts (98) ist. Das molekulare Leitvermögen ist also bei zweiwertigen Elektrolyten das Doppelte des Äquivalentleitvermögens.

Wollen wir nun den Widerstand (bzw. die Leitfähigkeit) einer Lösung, deren Widerstand in einem beliebigen Widerstandsgefäss gemessen worden ist, auf diese Einheiten reduzieren, so haben wir in erster Linie die sog. **Widerstandskapazität** des

[1]) Diesen Widerstand werden wir später genau definieren.

benutzten Gefässes zu bestimmen. Nennen wir sie C, so verstehen wir darunter den Widerstand, den eine Lösung von der Einheit der Leitfähigkeit in diesem Gefässe haben würde.

Besitzt eine Lösung, die das Leitvermögen $\varkappa$ hat, in unserm Widerstandsgefäss den Widerstand X, so ist:

$$X = \frac{C}{\varkappa},$$

oder:

$$C = \varkappa X. \qquad (1)$$

Handelt es sich um die Bestimmung der Widerstandskapazität unseres Widerstandsgefässes, so bringt man eine Lösung hinein, deren Leitvermögen ($\varkappa$) bekannt ist, und misst den Widerstand, den sie in dem Gefässe besitzt (X). Aus dieser Messung ergibt sich nach Gleichung (1) der Wert von C.

Ist C ein für allemal bestimmt worden, so kann man Lösungen, deren Leitvermögen ermittelt werden soll, hineinbringen und ihren Widerstand (X_1) bestimmen. Ihr Leitvermögen $\varkappa_1$ lässt sich dann berechnen nach der Gleichung:

$$\varkappa_1 = \frac{C}{X_1}.$$

Ist in der Wheatstoneschen Brücke für eine Lösung, deren äquivalente Leitfähigkeit wir zu kennen wünschen, der Wert X_1 bestimmt worden, und zwar mittels der Gleichung:

$$X_1 = W_1 \frac{1000 - a_1}{a_1} \text{ (vgl. Seite 155),}$$

worin W_1 den Widerstand bedeutet, der im Rheostaten W (Fig. 41) gestöpselt sein muss, damit das Telephon schweigt, und a_1 das Stück auf dem Messdraht links von dem Schleifkontakt, so ist:

$$\varkappa_1 = \frac{C}{X_1} = C \frac{a_1}{W_1 (1000 - a_1)}$$

und somit die äquivalente Leitfähigkeit der untersuchten Lösung:

$$\Lambda = \frac{\varkappa_1}{\eta} = \frac{C}{\eta} \frac{a_1}{W_1 (1000 - a_1)}. \qquad (2)$$

Da nun in dieser Gleichung C, die Widerstandskapazität des benutzten Widerstandsgefässes, eine Grösse ist, die für ein bestimmtes Gefäss eine ein für allemal ermittelte Konstante ist, da ferner η bekannt ist, wenn wir die Konzentration der untersuchten Lösung kennen, also wissen, wieviele Grammäquivalente der gelösten Substanz pro ccm Lösung vorhanden sind, und da a_1 und W_1 am Apparate abgelesen worden sind, so kennen wir auch Λ, die äquivalente Leitfähigkeit der untersuchten Lösung.

Da sie sich in hohem Masse mit der Temperatur ändert (1° Temperaturerhöhung entspricht einer Erhöhung der äquivalenten Leitfähigkeit um etwa 2%), so hat man das Widerstandsgefäss während der Messung in einem Thermostaten zu halten.

Ein Beispiel, der Praxis entnommen, möge das Gesagte näher beleuchten. Es soll die molekulare Leitfähigkeit einer $^1/_{64}$-norm. Chlornatriumlösung bei 25° bestimmt werden. Da NaCl ein einwertiger Elektrolyt ist, ist die molekulare Leitfähigkeit der äquivalenten Leitfähigkeit gleichzusetzen.

Wir bestimmen in erster Linie die Widerstandskapazität (C) unseres Widerstandsgefässes. Zu diesem Zwecke füllen wir es mit einer Lösung, deren Leitfähigkeit auf anderem Wege ermittelt worden ist. Dazu wählen wir eine $^1/_{50}$-norm KCl-Lösung,

deren $\varkappa$ bei 25° gleich 0·002765 ist[1]). Jetzt schalten wir unser Gefäss in die Wheatstonesche Brücke und bestimmen den Wert von a auf dem Drahte AA', indem wir die Stelle aufsuchen, wo das Telephon schweigt, bzw. das Tonminimum eintritt, während ein beliebiger Widerstand W in dem Rheostaten gezogen ist.

Es wird gefunden bei: $W = 75,$

$a = 525.$

Dann ist also der Widerstand, den die $^1/_{50}$-norm. KCl-Lösung in unserem Gefässe besitzt:

$$X = W \frac{1000 - a}{a},$$

$$X = 75 \frac{1000 - 525}{525},$$

$$X = 67{\cdot}85$$

und für die Widerstandskapazität unseres Gefässes finden wir [siehe Gleichung (1) auf Seite 157]: $C = \varkappa X = 0{\cdot}002765 \,.\, 67{\cdot}85 = 0{\cdot}1876.$

Nunmehr bringen wir, nachdem wir die Chlorkaliumlösung ausgegossen haben, die $^1/_{64}$-norm. NaCl-Lösung, deren molekulares Leitvermögen wir bestimmen wollen, in das Widerstandsgefäss und spülen es einige Male mit dieser Lösung aus.

Durch Einschaltung in die Wheatstonesche Brücke bestimmen wir jetzt den Widerstand W_1, den diese Lösung zeigt.

Man findet, dass das Telephon schweigt, wenn:

$$W_1 = 128 \quad \text{und} \quad a_1 = 556.$$

Dann ist die molekulare Leitfähigkeit der $^1/_{64}$-norm. NaCl-Lösung:

$$\Lambda = \frac{C}{\eta} \frac{a_1}{W_1(1000 - a_1)}. \quad \text{(Vgl. Seite 157.)}$$

In diese Gleichung haben wir für C den soeben gefundenen Wert 0·1876 zu setzen, für a_1 den Wert 556, für W_1 die Zahl 128, während η (die Zahl der Grammäquivalente NaCl in 1 ccm der Lösung) gleich $\frac{1}{64000}$ ist, da 1 Grammäquivalent in 64 Litern = 64000 ccm gelöst ist.

Also: $$\Lambda = \frac{0{\cdot}1876}{\frac{1}{64000}} \frac{556}{128\,(1000 - 556)},$$

$$\Lambda = 117{\cdot}4.$$

Ostwald[2]) ermittelte diesen Wert zu 116·9, Walden zu 117·9, während unsere Zahl zwischen diese beiden Werte fällt.

Da nach Faradays Untersuchungen die Leitung in Elektrolyten ausschliesslich durch deren Ionen zustande kommt, die ihre elektrischen Ladungen mit sich fortführen (vergl. Seite 148), wird die molekulare Leitfähigkeit einer Lösung, ceteris paribus, von der Zahl der freien Ionen abhängen, die sich in einem bestimmten Volumen der Lösung befinden, d. h. die molekulare Leitfähigkeit Λ_v bei einer gewissen Verdünnung

[1]) Vgl. Kohlrausch und Holborn, loc. cit. Tabelle Seite 204.

[2]) Dieselben, loc. cit. Tabelle Seite 163.

(1 Mol gelöster Substanz in V Litern der Lösung) wird nach Arrhenius dem Dissoziationsgrad (α) des Elektrolyten proportional sein. Wir können also sagen: $\Lambda_v = K\alpha$,
worin K ein Proportionalitätsfaktor ist.

Nehmen wir ferner mit Arrhenius an, dass in äusserst (unendlich) verdünnter Lösung sämtliche Molekeln in ihre Ionen zerfallen sind, so ist in diesem Falle $\alpha = 1$.

Die molekulare Leitfähigkeit (Λ_∞) einer solchen äusserst (unendlich) verdünnten Lösung ist also:

$$\Lambda_\infty = K\alpha = K.1 = K.$$

Aus den Gleichungen: $\Lambda_v = K\alpha$
und: $\Lambda_\infty = K$
ergibt sich nun: $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = \alpha$,

d. h. in Worten: falls man den Dissoziationsgrad (α) einer Lösung bestimmen will, die 1 Grammäquivalent gelöster Substanz in V Litern enthält, so bestimme man die äquivalente Leitfähigkeit (Λ_v) dieser Lösung und dividiere den erhaltenen Wert durch die äquivalente Leitfähigkeit einer Lösung, die dieselbe Menge Substanz in sehr grosser (nahezu unendlicher) Verdünnung enthält (Λ_∞).

Es liegt nun die Frage auf der Hand, wie es möglich ist, die Leitfähigkeit einer Lösung von unendlicher Verdünnung durch Messung zu bestimmen. Die Antwort auf diese Frage lautet, dass es tatsächlich nicht möglich ist, eine derartige Bestimmung auszuführen, aber der Versuch hat gelehrt, dass viele Substanzen bei Verdünnungen von 1 Grammäquivalent in 1000—2000 Litern bereits zu einem so grossen Teil in ihre Ionen zerfallen sind, dass die äquivalente Leitfähigkeit sich bei weiterer Verdünnung praktisch nicht mehr ändert. Wenn wir also für diese Stoffe die äquivalente Leitfähigkeit bestimmen in Lösungen, die etwa $^1/_{1000}$—$^1/_{2000}$ Grammäquivalent pro Liter gelöst enthalten, dürfen wir die in dieser Weise gefundene äquivalente Leitfähigkeit als diejenige bei unendlicher Verdünnung (Λ_∞) betrachten.

Nachstehende Tabelle zeigt, dass die äquivalente Leitfähigkeit eines Neutralsalzes wie NaCl bis zu einem Grenzwert ansteigt und dann bei weiterer Verdünnung sich praktisch nicht mehr ändert. Die Tabelle gilt für 18°; ausserdem findet man in der Tabelle unter 1000 η die Anzahl Grammäquivalente NaCl pro Liter, sowie weiter den Dissoziationsgrad des Chlornatriums, berechnet nach der Formel $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$; es wurde $\Lambda_\infty = 109{\cdot}7$ gesetzt.

$1000\,\eta$	Äquivalente Leitfähigkeit (Λ)	Dissoziationsgrad (α)
1	74·4	0·68
0·5	80·9	0·73
0·1	92·5	0·84
0·01	102·8	0·93
0·002	106·7	0·97
0·001	107·8	0·98
0·0002	109·2	0·99
0·0001	109·7	1·00

Aus der Tabelle lässt sich ersehen, dass die äquivalente Leitfähigkeit einer Lösung, die 0·0002 Mole pro Liter enthält, sich nur wenig ändert, wenn man die Lösung auf die Hälfte verdünnt, während bei höherer Konzentration die Verdünnung (z. B. von 0·002 Molen auf 0·001 Mol pro Liter) noch eine deutliche Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit herbeiführt.

Da der Dissoziationsgrad α (vgl. Seite 150) die Zahl ist, die angibt, welcher Bruchteil einer Molekel des betreffenden Elektrolyten in Ionen zerfallen ist, so bedeutet die Tatsache, dass $\alpha = 0{\cdot}98$ ist in einer Lösung, die 0·001 Mole NaCl pro Liter enthält, dass von je 100 vorhandenen Molekeln 98 in ihre Ionen zerfallen sind.

Als Beispiel gebe ich hier aus dem enormen Material, das jetzt in der Literatur vorliegt, eine Tabelle, in der die äquivalente Leitfähigkeit einer Anzahl von Salzen, Säuren und einer Base bei 25° verzeichnet ist. Man findet darin unter V in der ersten Kolumne[1]) die Anzahl Liter, in denen ein Grammäquivalent der betreffenden Substanz gelöst ist; die Zahl 32 in dieser Kolumne bedeutet also für NaCl, dass in 32 Litern 1 . 58·5 g NaCl gelöst sind. Die Zahlenwerte, die sich unter den Formeln der betreffenden Stoffe befinden, stellen die äquivalente Leitfähigkeit bei 25° vor[2]).

Äquivalente Leitfähigkeit bei 25°.

V	NaCl	TlOH	$HClO_3$	CH_3COONa	CH_3COOH
32	114·6	230	387	80·5	9·2
64	117·9	238	391	82·7	12·9
128	120·4	244	399	85·1	18·1

[1]) Es dürfte vielleicht nicht überflüssig sein, hier noch auf die Beziehung, die zwischen V und η besteht, hinzuweisen. η bedeutet die Anzahl Grammäquivalente gelöster Substanz pro ccm; V ist die Anzahl Liter, in denen 1 Grammäquivalent der Substanz aufgelöst enthalten ist.

Wenn in V Litern 1 Grammäquivalent gelöst ist, so ist pro ccm $\frac{1}{1000\,V}$ Grammäquivalent gelöster Substanz vorhanden, also ist $\eta = \frac{1}{1000\,V}$ oder $V = \frac{1}{1000\eta} = 1/10^3\eta$.

[2]) Vgl. Kohlrausch und Holborn, wo man ausführliche Tabellen über sämtliche Werte findet.

V	NaCl	TlOH	$HClO_3$	CH_3COONa	CH_3COOH
256	122·6	248	402	87·0	25·4
512	124·7	248	402	89·0	34·3
1024	125·9	—	402	90·6	49·0

Die Neutralsalze starker anorganischer Säuren, wie NaCl, KCl usw., zeigen bei derselben Verdünnung eine äquivalente Leitfähigkeit von der nämlichen Grössenordnung; wie bereits vorhin gesagt wurde, erreicht dieselbe bei fortgesetzter Verdünnung einen Grenzwert. Letzteres gilt ebenfalls für die Neutralsalze organischer Säuren, wie z. B. für Natriumacetat.

Bei diesen Stoffen ist der Dissoziationsgrad bereits bei nicht sehr weitgehender Verdünnung ziemlich gross. So ist, wie die Tabelle zeigt, der Dissoziationsgrad α für $HClO_3$, wenn 1 Grammäquivalent (= 1 Mol in diesem Falle, da $HClO_3$ ein einwertiger Elektrolyt ist) in 256 Litern gelöst ist, $\frac{\Lambda_{256}}{\Lambda_\infty} = \frac{402}{402} = 1$, d. h. also, dass die Chlorsäure in dieser Verdünnung bereits ganz dissoziiert ist.

Die meisten organischen Säuren dagegen, wie z. B. die Essigsäure, sind selbst in hoher Verdünnung nur wenig dissoziiert. Wir finden denn auch bei sehr geringen Konzentrationen noch keinen Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit. Daher ist in solchen Fällen die experimentelle Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung nicht möglich, denn falls man selbst die äquivalente Leitfähigkeit einer äusserst verdünnten Lösung eines derartigen Stoffes bestimmen wollte, so würde man dabei einen grossen Fehler machen. Die Leitfähigkeit einer solchen Lösung würde nämlich infolge der geringen Dissoziation (wenige Ionen pro Volumeneinheit der Lösungen!) so gering sein, dass sie von derselben Grössenordnung wäre, wie die Leitfähigkeit des benutzten Leitungswassers: die Leitfähigkeit dieses Wassers rührt von den darin vorhandenen Spuren von schwer zu entfernenden Verunreinigungen her.

Wir müssen also bei diesen wenig dissoziierten Substanzen einen anderen Weg zur Bestimmung von Λ_∞ einschlagen: die Beschreibung dieser Methode und der Prinzipien, auf denen sie fusst, kann hier jedoch nicht gegeben werden.

Die Bestimmung des Dissoziationsgrades gelöster Elektrolyte haben wir ursprünglich unternommen in der Absicht, den Wert von i mittels der Gleichung:

$$i = 1 + (k - 1)\alpha$$

zu bestimmen (vgl. Seite 151). Ich möchte jetzt Ihre Aufmerksamkeit wieder auf diese Gleichung lenken.

Finden wir z. B. für eine Chlornatriumlösung (bei 18°), die 0·001 Mole NaCl pro Liter enthält, dass $\alpha = 0{\cdot}98$ ist (vgl. die Tabelle auf Seite 160), so ergibt sich der Wert von i für diese Lösung aus der Gleichung:

$$i = 1 + (k - 1)\,0{\cdot}98 = 1{\cdot}98.$$

Der osmotische Druck dieser Lösung oder die ihm proportionale Gefrierpunktserniedrigung, bzw. Siedepunktserhöhung, ist also 1·98 mal so gross, als wenn keine Dissoziation stattgefunden hätte.

Im allgemeinen lässt sich sagen: die van't Hoffschen Gesetze für den osmotischen Druck verdünnter Lösungen behalten auch für Elektrolyte ihre Gültigkeit, falls man der Dissoziation des gelösten Stoffes Rechnung trägt.

Ist der Wert von i für eine Lösung durch Bestimmung ihrer Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung ermittelt worden, so lässt sich α nach der Gleichung: $i = 1 + (k - 1)\,\alpha$ berechnen.

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1}.$$

Die nachstehende Tabelle, die sich auf Chlornatriumlösungen bezieht, zeigt, dass α, auf verschiedenen Wegen bestimmt, den nämlichen Wert hat[1]).

Konzentration (Mole pro Liter)	α Durch Bestimmung der Leitfähigkeit	α Durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung
0·001	0·98	0·984
0·01	0·93	0·905
0·1	0·84	0·841

Auch über die zu Leitfähigkeitsbestimmungen verdünnter Lösungen benutzten Lösungsmittel sei hier einiges mitgeteilt. Sie müssen einen hohen Grad von Reinheit besitzen, d. h. es sollen darin nicht einmal Spuren gelöster Elektrolyte vorhanden sein. Dies leuchtet sofort ein, wenn wir überlegen, dass die von vornherein vorhandenen Verunreinigungen eine grosse Rolle spielen, wenn es sich um Bestimmungen von äusserst verdünnten Lösungen handelt ($^1/_{100}$-, $^1/_{1000}$-, $^1/_{10\,000}$-norm.). Sie tragen dann vielleicht in demselben Masse zur Leitfähigkeit der Lösung bei, wie die Substanz selbst, deren Leitfähigkeit wir messen wollen. Dass somit bei derartigen Untersuchungen auf peinlichste Sorgfalt und Sauberkeit grosser Wert zu legen ist, ergibt sich hieraus von selbst.

---

[1]) Immerhin findet man noch Abweichungen, die wohl teilweise auf die Tatsache zurückzuführen sind, dass die betreffenden Gefrierpunktsbestimmungen bei etwa 0°, die Siedepunktsbestimmungen bei etwa 100°, die Leitfähigkeitsbestimmungen bei 25° ausgeführt worden sind.

Sämtliche Flaschen, Kolben usw., mit denen die betreffende Lösung oder das Lösungsmittel in Berührung kommt, sind vorher auszudämpfen. (vgl. Seite 11).

Handelt es sich um die Herstellung wässeriger Lösungen, und diese haben wohl für den Biologen die grösste Bedeutung, so destilliere man das Wasser in einem verzinnten Kessel unter Zusatz von etwa 5 g glasiger Phosphorsäure pro 40 Liter Wasser[1]) und benutze nur den mittleren Teil des Destillats. Überspritzen des Wassers in die Vorlage während der Destillation ist natürlicherweise auf das Sorgfältigste zu vermeiden.

Zur Entfernung des im Destillat vorhandenen Kohlendioxyds, das dem Wasser eine nicht unbeträchtliche Leitfähigkeit erteilt, und zur Aufbewahrung des Destillats unter Schutz gegen das Kohlendioxyd der Atmosphäre leistet folgende Vorrichtung vortreffliche Dienste (Fig. 46).

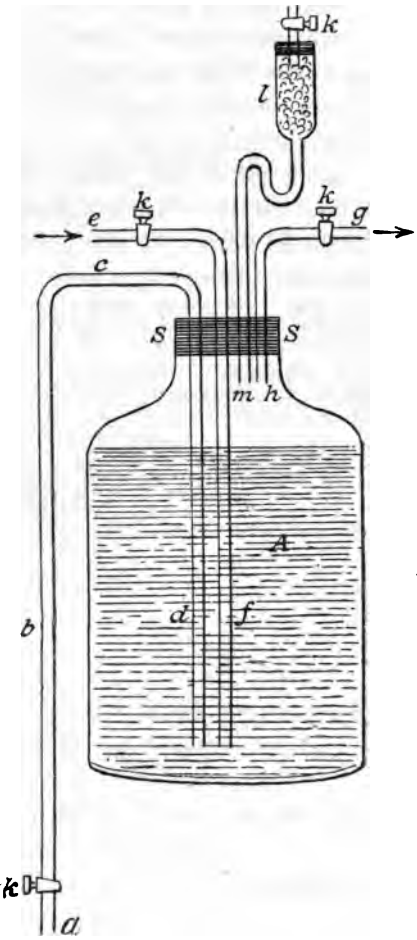


Fig. 46.

Die Flasche A (die vorher ausgedämpft ist und ausschliesslich zum Aufbewahren dieses Wassers benutzt wird), ist mittels eines Kautschukpfropfens SS verschlossen, der vierfach durchbohrt ist. In die Bohrungen werden die Glasröhren hg, ml, fe und ad gesteckt, deren Form sich aus der Figur ergibt.

Nachdem das destillierte Wasser in A gegossen ist, wird ef mit einem $1^1/_2$ cm langen und 1 cm weiten Glasrohr verbunden, das mit gekörntem Natronkalk und einer Watteschicht zur Zurückhaltung des Natronkalkstaubes gefüllt ist; g wird an eine Wasserstrahlluftpumpe angeschlossen. Es tritt dann durch ef ein Strom kohlendioxydfreier Luft in das Wasser, der das darin gelöste Kohlendioxyd mit sich fortführt. Nach etwa sechs Stunden unterbricht man den Luftstrom und schliesst die Glashähne k

[1]) Um etwa vorhandene Spuren von Ammoniak zu binden.

der Rohre ef und gh. Mittels des Hebers dcba lässt sich das Wasser zum Gebrauch der Flasche entnehmen; die Luft, die in A tritt, streicht bei l über Natronkalk, der auf einem Wattebausch in l liegt. Die Krümmung des Rohres hat den Zweck, dem Einfallen von Stäubchen Natronkalk in das Wasser vorzubeugen.

Selbst das in dieser Weise mit grosser Sorgfalt hergestellte Wasser leitet den elektrischen Strom noch ein wenig infolge der darin noch immer vorhandenen Spuren von Verunreinigungen.

Lösen wir in diesem Wasser einen Elektrolyten und bestimmen die Leitfähigkeit der entstandenen Lösung, so ist die beobachtete Leitfähigkeit der Lösung gleich der Summe der Leitfähigkeiten des gelösten Elektrolyten und der der Verunreinigungen des Wassers. Zur Feststellung des erstgenannten Wertes ist also die Leitfähigkeit des Wassers (d. h. der darin vorhandenen Verunreinigungen) in Abzug zu bringen.

Finden wir z. B. bei 25° für eine $^1/_{64}$-norm. NaCl-Lösung:

$$\varkappa_1 = 0{\cdot}001\,85$$

und für die Leitfähigkeit des benutzten Wassers ($\varkappa_2$) bei derselben Temperatur:

$$\varkappa_2 = 0{\cdot}000\,02,$$

so ist die Leitfähigkeit der Lösung:

$$\varkappa = \varkappa_1 - \varkappa_2 = 0{\cdot}001\,85 - 0{\cdot}000\,02 = 0{\cdot}001\,83,$$

also die äquivalente Leitfähigkeit (vgl. Seite 157) der $^1/_{64}$-norm. Chlornatriumlösung:

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta} = \frac{0{\cdot}001\,83}{\frac{1}{64\,000}} = 117{\cdot}1.$$

Zwölfter Vortrag.

Die elektrolytische Dissoziation (Fortsetzung).

Es wurde bereits mehrmals auf die tiefgehende Analogie hingewiesen, die zwischen dem Verhalten verdünnter Gase und demjenigen verdünnter Lösungen besteht.

Diese Analogie lässt sich indes noch weiter verfolgen. Wir haben früher gesehen (vgl. Seite 59), dass, wenn ein Gas, wie Jodwasserstoff, dissoziiert, im Gleichgewichtszustand ein bestimmtes Verhältnis besteht zwischen der Konzentration (dem Drucke) des nichtdissoziierten Teiles und derjenigen (demjenigen) der Dissoziationsprodukte.

Ich erlaube mir, Sie daran zu erinnern, dass in dem genannten Falle der Gleichgewichtszustand durch die Gleichung:

$$2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$

zum Ausdruck gebracht werden kann, und dass dann folgende Beziehung besteht:

$$K = \frac{p^2_{HJ}}{p_{H_2} \cdot p_{J_2}},$$

worin K die Gleichgewichtskonstante ist, p_{HJ} der Druck des unzersetzten Jodwasserstoffs, p_{H_2} und p_{J_2} die Partialdrucke des Wasserstoffs, bzw. des Joddampfes.

Diese Beziehung hatten wir abgeleitet durch Anwendung des Guldberg-Waageschen Gesetzes auf den Dissoziationsvorgang.

Wir wollen jetzt untersuchen, inwiefern auch die Dissoziation der Elektrolyte von diesem Gesetze beherrscht wird.

Lösen wir einen binären Elektrolyten, z. B. Essigsäure, in Wasser auf, so zerfällt er zu einem Teil in seine Ionen CH_3COO' und $H^{\cdot}$. Nun wissen wir, dass diese Ionen sich wie selbständige Molekeln verhalten. Wenden wir das Guldberg-Waagesche Gesetz in derselben Weise an, wie wir es bei den verdünnten Gasen getan haben, so muss im Gleichgewichtszustand folgende Gleichung gelten:

$$k_1 C_{CH_3COOH} \rightleftarrows k_2 C_{CH_3COO} \cdot C_{H^{\cdot}}$$

Hierin bedeutet k_1 die Geschwindigkeit, mit der die undissoziierte Molekel in ihre Ionen zerfällt, k_2 die Geschwindigkeit, mit der sich die Ionen wieder zu undissoziierten Molekeln vereinigen. C stellt die betreffende Konzentration (Mole pro Liter) dar.

Setzen wir: $$\frac{k_1}{k_2} = K,$$

so ist: $$K = \frac{C_{CH_3COO'} \cdot C_{H'}}{C_{CH_3COOH}}. \quad (1)$$

Nun ist neben jedem CH_3COO'-Ion ein H'-Ion vorhanden, somit ist:

$$C_{CH_3COO'} = C_{H'},$$

also: $$C_{CH_3COO'} \cdot C_{H'} = C^2_{H'}.$$

Unsere Gleichung (1) nimmt dann folgende Form an:

$$K = \frac{C^2_{H'}}{C_{CH_3COOH}}, \quad (2)$$

d. h. es besteht stets zwischen dem dissoziierten Teile und dem undissoziierten Teile in der Lösung ein konstantes Verhältnis (K). Die Gleichgewichtskonstante nennt man in diesem Falle Dissoziationskonstante. Man beachte, dass wir bei unsern Betrachtungen voraussetzen, dass die Temperatur konstant bleibt.

Gleichung (2) lässt sich nun in eine Form bringen, die sich besser zur Kontrolle durch den Versuch eignet.

Es sei ein Mol Essigsäure in einem Volumen von V Litern gelöst; der dissoziierte Teil betrage α, dann ist der Teil $1 - \alpha$ undissoziiert. Dieser ist in V Litern vorhanden, also ist seine Konzentration $\frac{1-\alpha}{V}$.

Da nun in unserer Gleichung (2) C_{CH_3COOH} diese Konzentration des undissoziierten Teiles vorstellt, ist $C_{CH_3COOH} = \frac{1-\alpha}{V}$; in derselben Weise ist die Konzentration des dissoziierten Teiles $\frac{\alpha}{V}$, und da $C_{H'}$ in Gleichung (2) diesen undissoziierten Teil vorstellt, ist $C_{H'} = \frac{\alpha}{V}$, somit $C^2_{H'} = \frac{\alpha^2}{V^2}$.

Setzen wir nun die Werte von $C^2_{H'}$ und C_{CH_3COOH} in Gleichung (2) ein, so ergibt sich:

$$K = \frac{\frac{\alpha^2}{V^2}}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}, \quad (5)$$

oder: $$KV = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (6)$$

Sind also die Verdünnung (V) und die Dissoziationskonstante (K) der Essigsäure bekannt, so können wir ihren Dissoziationsgrad (α) bei der betreffenden Verdünnung (V) berechnen.

Aus später zu erörternden Gründen nennt man die Dissoziationskonstante häufig Affinitätskonstante.

Die Bedeutung dieser Konstante nimmt eine besonders übersichtliche Form an, wenn wir die Frage beantworten: wie gross ist K, wenn $\alpha = {}^1/_2$, d. h. also, wenn der gelöste Stoff zur Hälfte dissoziiert ist. Wir finden dann:

$$K = \frac{({}^1/_2)^2}{V(1 - {}^1/_2)} \quad \text{oder} \quad 2K = \frac{1}{V}.$$

Der doppelte Wert der Dissoziationskonstante ist somit gleich dem reziproken Wert des Volumens, bei dem der gelöste Elektrolyt gerade zur Hälfte dissoziiert ist.

Bestimmen wir bei verschiedenen Verdünnungen (d. h. also bei verschiedenen Werten von V) jedesmal das Verhältnis zwischen dem dissoziierten und dem undissoziierten Teil des gelösten Elektrolyten, so müssen wir nach Gleichung (5) oder (6) einen konstanten Wert für K finden, der in der angegebenen Weise mit der Verdünnung zusammenhängt.

Man nennt das Gesetz, das Gleichung (6) darstellt, das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz[1]).

Da, wie wir früher (Seite 159) gesehen haben, der Dissoziationsgrad (α) eines Elektrolyten sich ermitteln lässt, indem man Λ_v und Λ_∞ bestimmt, können wir in Gleichung (5) α durch $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ ersetzen und finden dann:

$$K = \frac{\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)^2}{V\left(1 - \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)}. \qquad (7)$$

Tatsächlich hat nun Ostwald durch Bestimmung von Λ_v und Λ_∞ von einigen Hunderten organischer Säuren nachweisen können, dass der Versuch die Richtigkeit der Gleichung (7) vollkommen bestätigt. Als Beispiel aus dem enormen Material gebe ich an dieser Stelle das Resultat der Messungen wieder, die an Essigsäure [Ostwald][2]) und Ammoniak [Bredig][3]) bei 25° ausgeführt worden sind.

Essigsäure			Ammoniak		
V	α	K	V	α	K
8	0·01193	0·0000180	8	0·0135	0·000023
16	0·01673	0·0000179	16	0·0188	0·000023
32	0·02380	0·0000182	32	0·0265	0·000023
64	0·0333	0·0000179	64	0·0376	0·000023
128	0·0468	0·0000179	128	0·0533	0·000023
256	0·0656	0·0000180	256	0·0754	0·000024
512	0·0914	0·0000180			
1024	0·1266	0·0000177			

Unter V steht die Anzahl Liter, in denen ein Mol des Elektrolyten gelöst ist, unter α der Dissoziationsgrad, der aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet worden ist, unter K die Konstante, wie sie sich nach Gleichung (7) berechnet.

---

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 36 (1888).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 170, 241, 369 (1889).

[3]) Ibid. **13**, 289 (1894).

Nachdrücklich möchte ich betonen, dass das Verdünnungsgesetz von Ostwald nach den bisherigen Untersuchungen bloss für schwach dissoziierte Elektrolyte, wie die organischen Säuren und die schwachen anorganischen und organischen Basen, Gültigkeit besitzt. Säuren, Basen und Neutralsalze, die stark dissoziiert sind, wie z. B. HCl, NaOH, NaCl usw., fügen sich dem Gesetze nicht. Die Ursache dieser Abweichung ist bisher noch nicht aufgedeckt worden[1]).

Auf eine zweite, höchst wichtige Analogie zwischen der elektrolytischen Dissoziation und der Dissoziation verdünnter Gase möchte ich jetzt Ihre Aufmerksamkeit lenken.

Wenn sich in einem Raume z. B. Jodwasserstoff befindet, und es ist Dissoziation eingetreten, so wissen wir (vgl. Seite 61), dass der Zusatz eines neutralen Gases keinen Einfluss auf das Dissoziationsgleichgewicht ausüben wird, dass aber durch Zusatz eines der Dissoziationsprodukte, sei es J_2 oder H_2, die Dissoziation zurückgehen wird.

Denken wir uns nun eine gesättigte, wässerige Lösung eines Elektrolyten, z. B. von $KClO_3$, der teilweise in seine Ionen $K^{\cdot}$ und ClO_3' zerfallen ist, so können wir die Frage stellen: was wird hier geschehen, falls man eines der Dissoziationsprodukte, also Kalium-, bzw. ClO_3'-Ionen, zusetzt?

Ist die Temperatur konstant, so ist die Konzentration des gelösten $KClO_3$ gleichfalls konstant, während in der Lösung folgendes Gleichgewicht herrscht:

$$KClO_3 \rightleftarrows K^{\cdot} + ClO_3'.$$

Wenden wir das Guldberg-Waagesche Gesetz an, so ergibt sich:

$$k_1 C_{KClO_3} = k_2 C_{K^{\cdot}} \cdot C_{ClO_3'}.$$

Hierin bedeutet k_1 die Geschwindigkeit, mit der das undissoziierte Salz in seine Ionen zerfällt, k_2 die Geschwindigkeit, mit der die Ionen undissoziiertes Salz zurückbilden.

Es ist nun:

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{C_{K^{\cdot}} \cdot C_{ClO_3'}}{C_{KClO_3}}.$$

Da nun in einer gesättigten $KClO_3$-Lösung C_{KClO_3} konstant ist, so können wir für den Wert $K \cdot C_{KClO_3}$ eine neue Konstante, K_1, setzen, also:

$$K_1 = C_{K^{\cdot}} \cdot C_{ClO_3'}.$$

In Worten: das Produkt der Ionenkonzentrationen in der Lösung (Löslichkeitsprodukt) ist konstant.

[1]) Vgl. z. B. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte, in Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. 10. Stuttgart 1905.

Vergrössern wir durch Zusatz von Kaliumionen, bzw. ClO_3'-Ionen den Wert von $C_{K\cdot}$ (bzw. von $C_{ClO_3'}$), so wird, da der Wert von K_1 stets konstant bleibt, $C_{ClO_3'}$ (bzw. $C_{K\cdot}$) dementsprechend abnehmen müssen. Dies kann nur geschehen, indem sich ein Teil der Ionen wieder zu undissoziiertem $KClO_3$ umsetzt, und dies muss sich in fester Form abscheiden, da ja auch C_{KClO_3} nicht über seinen konstanten, durch die Versuchstemperatur bedingten Wert hinaussteigen darf.

Gerade so, wie also bei einem verdünnten, dissoziierten, Gase die Dissoziation zurückgeht, wenn wir bei konstant gehaltenem Volumen eines der Dissoziationsprodukte zusetzen, so geht die Dissoziation eines Elektrolyten zurück, wenn wir (bei konstant gehaltenem Volumen) seiner Lösung eines seiner Ionen zusetzen.

Da es nun nicht möglich ist, freie Ionen als solche in die Lösung zu bringen, benutzen wir eine Lösung eines Elektrolyten, der mit dem $KClO_3$ ein Ion gemeinsam hat, z. B. KCl oder $NaClO_3$. In einer wässerigen KCl-Lösung sind ja freie $K^{\cdot}$- und Cl'-Ionen vorhanden, in einer $NaClO_3$-Lösung $Na^{\cdot}$- und ClO_3'-Ionen.

Setzen wir demnach der $KClO_3$-Lösung KCl-Lösung oder $NaClO_3$-Lösung zu, so wird festes $KClO_3$ zur Abscheidung gelangen müssen, wie der Versuch auch ergibt. In der Praxis benutzt man einen derartigen Vorgang häufig, und zwar beim sogenannten Aussalzen: so lässt sich z. B. aus einer gesättigten Chlornatriumlösung das feste Chlornatrium ausscheiden, indem man der Lösung freie Cl'-Ionen, z. B. in Form einer HCl-Lösung, zusetzt.

Die Theorie der Löslichkeitserniedrigung, die die hier auftretenden Erscheinungen auch quantitativ erklärt, verdanken wir Nernst[1]).

Während wir im vorangehenden die wichtige Rolle geschildert haben, die der Ionentheorie zukommt, wenn es sich um die Erklärung der Abweichungen von den einfachen Gesetzen des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen handelt, wollen wir jetzt ihren Einfluss auf die Entwicklung unserer chemischen Anschauungen weiter verfolgen[2]).

Die Untersuchung hat ergeben, dass den Ionen ganz bestimmte Eigenschaften zukommen, unabhängig davon, neben welchen anderen Ionen sie in einer Lösung vorhanden sind. Ob sich also in einer Lösung Chlorionen neben Wasserstoffionen oder neben Natriumionen befinden, die Eigenschaften der Chlorionen bleiben unverändert dieselben, werden von den Eigenschaften anderer, gleichzeitig vorhandener Ionen nicht beeinflusst.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 372 (1889).

[2]) Vgl. z. B. auch Abegg, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, in Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. 8. Stuttgart 1903.

Hieraus können wir den Schluss ziehen, dass die Eigenschaften einer verdünnten wässerigen Lösung eines gänzlich in seine Ionen zerfallenen Stoffes (eines völlig dissoziierten Stoffes) sich als die Summe der Eigenschaften der in der Lösung vorhandenen Ionen darstellt, dass, wie man sich auch wohl ausdrückt, die Eigenschaften einer wässerigen Lösung eines weitgehend dissoziierten Stoffes additiv sind.

Eine Lösung, in der sich der in seine Ionen $Ag^{\cdot}$ und NO_3' zerfallene Elektrolyt Silbernitrat befindet, wird somit die Eigenschaften zeigen, die das $Ag^{\cdot}$-Ion und das NO_3'-Ion charakterisieren. Wir haben aber auch zu erwarten, dass, falls in einer Lösung Silberionen vorhanden sind, diese Lösung die den $Ag^{\cdot}$-Ionen charakteristischen Eigenschaften besitzen wird, unabhängig davon, ob diese Ionen von gelöstem Silbersulfat oder -nitrat herstammen.

Eine solche Lösung wird z. B. mit einer wässerigen HCl-Lösung einen Niederschlag von Silberchlorid erzeugen, weil Silberionen mit Chlorionen, die sich in der wässerigen Chlorwasserstofflösung befinden, (praktisch) unlösliches Chlorsilber bilden. Wenn wir sehen, dass in einer Lösung von Kaliumchlorat durch eine Lösung, in der sich Silberionen befinden, kein Niederschlag von Chlorsilber erzeugt wird, so dürfen wir hieraus schliessen, dass in der Lösung des Kaliumchlorats keine Chlorionen zugegen sind, denn Silberionen bilden stets, wenn sie mit Chlorionen zusammentreffen, Chlorsilber.

Eine nähere Untersuchung ergibt nun tatsächlich, dass das Kaliumchlorat bei seiner Dissoziation nicht Chlorionen, sondern ClO_3-Ionen bildet, und diese können mit Silberionen nicht Chlorsilber bilden.

Arbeitet man, wie es wohl meistens der Fall sein dürfte, nicht mit äusserst verdünnten Lösungen, so sind darin sowohl ungespaltene Molekeln wie Ionen zugegen. Findet nun zwischen zwei oder mehreren gelösten Stoffen eine Reaktion statt, so liegt es auf der Hand, zu fragen: sind es die Molekeln oder die Ionen, zwischen denen sich die Reaktion abspielt? Diese Frage ist nach unseren bisherigen Erfahrungen dahin zu beantworten, dass die meisten chemischen Reaktionen Ionenreaktionen sind.

Löst man trockene Chlorwasserstoffsäure in trockenem Chloroform, so erhält man eine Lösung, die den elektrischen Strom nicht leitet, in der somit keine Ionen vorhanden sind. Bringt man diese Lösungen mit einem Carbonat in Berührung, so wird letzteres nicht zersetzt. Eine Spur Wasser genügt indes, um die Dissoziation des HCl hervorzurufen, und sobald diese eingetreten ist, findet auch die chemische Umsetzung mit dem Carbonat statt. Die Molekeln als solche reagieren also nicht miteinander[1]).

[1]) Vgl. dagegen auch: Kahlenberg, Journ. of phys. Chemistry **5**, 339 (1901); **6**, 1 (1902).

Mit Hinsicht auf eine wichtige Anwendung, die wir später, bei der Behandlung der Lehre der Desinfektion kennen lernen werden, möchte ich auch auf den Unterschied zwischen den sogen. Doppelsalzen und den komplexen Salzen hinweisen. Werden z. B. Kupfersulfat ($CuSO_4$) und Kaliumsulfat (K_2SO_4) in Wasser gelöst, und mischt man die entstandenen Lösungen miteinander, so wird bei Abkühlung aus dieser Lösung ein Salz auskrystallisieren, das den Namen Kaliumkupfersulfat trägt, und dessen Zusammenhang durch die Formel $CuSO_4 . K_2SO_4 . 6H_2O$ dargestellt werden kann.

Lösen wir dieses Salz aufs neue in Wasser, so lässt sich in der Lösung die Gegenwart von Kupferionen (mittels H_2S), Kaliumionen (mittels H_2PtCl_6) und Sulfationen (mittels $BaCl_2$) nachweisen. Man nennt das Salz $CuSO_4 . K_2SO_4 . 6H_2O$ ein Doppelsalz; ein solches Salz gibt in seiner Lösung dieselben Reaktionen wie die komponierenden Ionen. Die Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung eines Doppelsalzes ist gleich der Summe der Gefrierpunktserniedrigungen seiner Komponenten ($CuSO_4$ und K_2SO_4).

Betrachten wir dagegen die Lösung des Silbercyankaliums, die entsteht, wenn wir Cyansilber in Cyankalium auflösen, so erzeugt z. B. der Zusatz eines Chlorids darin keinen Niederschlag von Chlorsilber. Es sind somit in der Lösung keine Silberionen vorhanden. Der Versuch hat nun gezeigt, dass dieses Salz in Lösung in die Ionen $K^{\cdot}$ und $Ag(CN)_2'$ zerfällt. Ein solches Salz nennt man ein komplexes Salz: die Eigenschaften der Komponenten sind darin nicht unverändert erhalten; die Ionen, die in den Lösungen der Komponenten zugegen waren ($K^{\cdot}$, CN', $Ag^{\cdot}$), findet man in der Lösung des komplexen Salzes nicht unverändert wieder, und hiermit hängt die Tatsache zusammen, dass die Gefrierpunktserniedrigung einer derartigen Lösung nicht gleich der Summe der Erniedrigungen ist, die die Komponenten ergeben würden.

Durch diese und ähnliche Betrachtungen gestaltet sich das Schema der analytischen Chemie, die ja die zwischen Ionen sich abspielenden Vorgänge in Betracht zieht, nicht nur viel einfacher als ohne dieselben, sondern es ergibt sich auch durch sie für zahllose Tatsachen, die bereits seit langem bekannt sind, eine ungezwungene Erklärung[1]).

Als wir die Verseifung des Äthylacetats durch Natron (vgl. Seite 13) besprachen, wurde darauf hingewiesen, dass die Geschwindigkeit, mit der

[1]) Siehe Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. 4. Aufl. Leipzig 1904. Abegg und Herz, Chemisches Praktikum. 2. Aufl. Göttingen 1904. Böttger, Grundriss der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Ionen. Leipzig 1902.

diese Reaktion bei einer bestimmten Temperatur vor sich geht, dieselbe ist, wenn man ceteris paribus verschiedene Basen, wie NaOH, KOH $Ba(OH)_2$ zur Verseifung benutzt.

Betrachten wir den Mechanismus dieses Vorgangs im Lichte der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, so lässt sich diese Tatsache unschwer erklären.

Äthylacetat leitet auch in wässeriger Lösung den elektrischen Strom nicht, ist also ein Nichtelektrolyt; es sind somit in seiner Lösung nicht Ionen, sondern Molekeln des gelösten Stoffes vorhanden. Dagegen wird Natron, wenn man eine verdünnte wässerige Lösung davon bereitet, in seine Ionen $Na^{\cdot}$ und OH' zerlegt.

Der Verseifungsvorgang lässt sich demnach durch die folgende Gleichung darstellen:

$$CH_3COOC_2H_5 + Na^{\cdot} + OH' = CH_3COO' + Na^{\cdot} + C_2H_5OH,$$

da, wie wir bereits früher mitgeteilt haben, das Natriumacetat in wässeriger Lösung gleichfalls in seine Ionen zerfällt.

Da nun das Na-Ion zu beiden Seiten des Gleichheitszeichens vorkommt, können wir es fortlassen. Unsere Reaktionsgleichung wird also:

$$CH_3COOC_2H_5 + OH' = CH_3COO' + C_2H_5OH.$$

Das Metallion (Kation), das ursprünglich an das Hydroxyl (OH')-Ion gebunden war, spielt demnach bei der Verseifung keine Rolle. Es sind die Hydroxylionen allein, die verseifend wirken. Die Geschwindigkeit, mit der die Verseifung stattfindet, wird nun offenbar, ceteris paribus, von der Konzentration dieser Ionen, d. h. von ihrer Anzahl pro Volumeneinheit der Lösung, abhängen. Die Konzentration der Hydroxylionen in der Lösung einer bestimmten Base (z. B. NaOH) hängt von dem Dissoziationsgrade der gelösten Substanz ab, denn je grösser er ist, desto grösser wird auch die Anzahl der OH'-Ionen pro Volumeneinheit der Lösung sein. Dann ist es aber auch leicht verständlich, dass Basen wie NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, die bei gleicher Verdünnung alle gleich stark dissoziiert sind, also pro Volumeneinheit dieselbe Anzahl OH'-Ionen enthalten, mit derselben Geschwindigkeit verseifen, wie es ja auch der Versuch ergeben hat.

Umgekehrt wird nun aber eine Base wie das NH_4OH, die bei derselben Verdünnung weniger dissoziiert ist, als das NaOH, auch langsamer verseifend wirken.

Die verseifende Wirkung der OH'-Ionen gibt uns nicht allein ein Mittel an die Hand, in einem Medium das Vorhandensein dieser Ionen qualitativ nachzuweisen, sondern sie ermöglicht auch eine quantitative Bestimmung derselben. So ist z. B. von Wys[1]) auf diesem Wege festgestellt

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 492 (1893); **12**, 514 (1893).

worden, bis zu welchem Betrag das Wasser in seine Ionen $H^{\cdot}$ und OH' zerfällt, und Shields[1]) hat den Zerfall von Salzen in freie Base und Säure in wässeriger Lösung, die sogenannte Hydrolyse, untersucht. Auf diese Erscheinungen werden wir sogleich noch zurückkommen.

Auch die Erscheinungen, die wir früher (Seite 19) bei der Inversion des Rohrzuckers unter dem katalytischen Einfluss verdünnter Säuren kennen gelernt haben, lassen sich durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation leicht erklären. Aus der Tatsache, dass alle Säuren in verdünnter Lösung invertierend wirken, und dass das Wasserstoffion derjenige Bestandteil ist, den alle Säuren gemeinsam haben, können wir schliessen, dass das Wasserstoffion der Katalysator des Inversionvorganges ist. Die Säuren, die am stärksten elektrolytisch dissoziiert sind, deren verdünnte Lösungen also bei gleicher Konzentration die grösste Anzahl freier Wasserstoffionen pro Volumeneinheit enthalten, werden am schnellsten invertieren. Palmaer[2]) fand denn auch, dass die Inversionsgeschwindigkeit der Konzentration der Wasserstoffionen proportional ist. Ein analoges Verhalten findet man bei der Katalyse des Methylacetats durch verdünnte Säuren wieder (Seite 22).

Stellt man von verschiedenen Säuren Lösungen her, die dieselbe Anzahl Mole Säure pro Liter enthalten, so wird die Anzahl Wasserstoffionen in einem bestimmten Volumen dieser Lösungen grösser sein bei denjenigen Säuren, die stärker dissoziiert sind, als bei denen, deren Dissoziation eine geringere ist; die erstgenannten Säuren nennt man stärker als die letztgenannten; sie werden, wie sich aus dem Gesagten ergibt, ihre grössere Stärke (Affinität) dadurch zeigen, dass sie schneller invertieren, katalysieren. Die Inversionsmethode wird dadurch zu einer Methode, die es gestattet, die Stärke verschiedener Säuren untereinander zu vergleichen[3]).

Die Tabelle auf Seite 19, die die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers bei Verwendung verschiedener Säuren (in derselben Konzentration, $^1/_2$-norm.) bei 25^0 angibt, und in der die Inversionsgeschwindigkeit der Salzsäure gleich eins gesetzt ist, zeigt, dass die Salzsäure dieselbe Stärke besitzt wie die Salpetersäure, dass aber die Essigsäure bei dieser Konzentration etwa 250 mal schwächer ist.

Ich möchte hier indes besonders hervorheben, dass bei zunehmender Verdünnung die Stärke verschiedener Säuren stets mehr und mehr gleich wird; bei sehr hoher (unendlicher) Verdünnung sind alle Säuren von derselben Stärke, denn falls ursprünglich z. B. ein Mol Salzsäure

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 167 (1893).

[2]) Ibid. 22, 492 (1897).

[3]) Vgl. auch H. W. Fraenkel, Dissertation. Heidelberg 1906.

und ein Mol Essigsäure jedes für sich in einem Liter vorhanden war, wird, wenn die Verdünnung sehr hoch und damit die Dissoziation vollständig geworden ist, in gleichen Volumina der verdünnten Lösungen dieselbe Anzahl Wasserstoffionen zugegen sein, d. h. die Säuren sind gleich stark geworden.

Dasselbe gilt natürlicherweise für die Basen.

Da die früher abgeleitete Gleichung:

$$K = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

angibt, in welcher Weise der Dissoziationsgrad, d. i. also auch die Zahl freier Ionen in einem bestimmten Volumen Lösung, mit der Verdünnung zusammenhängt, und von dieser Anzahl in einem bestimmten Volumen die Affinität der gelösten Substanz abhängig ist, hat man der Konstanten K den Namen Affinitätskonstante beigelegt.

Wenn wir also sagen, dass die Affinitätskonstante einer gewissen Säure grösser ist, als die einer anderen Säure, so ist erstere stärker als letztere, verhält sich in ihren Reaktionen in stärkerem Masse wie eine Säure, als die andere, deren Affinitätskonstante einen kleineren Wert hat.

So ist z. B. die Affinitätskonstante (K) bei 25° für:

Essigsäure	0·0000180
Monochloressigsäure	0·00155
Dichloressigsäure	0·0514
Trichloressigsäure	1·21

Wir ersehen hieraus, dass, je nachdem man in der Essigsäure ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt, Säuren entstehen, die stärker sind als die Essigsäure selbst.

Gleichfalls ergibt sich nun aber auch sofort aus obiger Tabelle, dass die Trichloressigsäure den Rohrzucker schneller invertieren wird, als die Essigsäure, und allgemein als Säure reaktionsfähiger sein muss, als ihre Muttersubstanz. Die Affinitätskonstanten geben uns also eine chemische Charakteristik des Stoffes, auf den sie sich beziehen.

Zum Schlusse wollen wir einen Blick werfen auf

die elektrolytische Dissoziation des Wassers und die Hydrolyse.

Bisher haben wir bei unseren Betrachtungen stillschweigend vorausgesetzt, dass reines Wasser ein Nichtelektrolyt ist, ein Stoff also, der den elektrischen Strom gar nicht leitet.

Wenn wir früher (vgl. Seite 164) ein einziges Mal von der eigenen Leitfähigkeit des Wassers gesprochen haben, so wurde damit die Leit-

fähigkeit gemeint, die man infolge der auch in sehr reinem Wasser vorhandenen Verunreinigungen (Spuren gelöster Elektrolyte) beobachtet.

Nun haben aber die mit sehr grosser Sorgfalt durchgeführten Untersuchungen von Kohlrausch und Heydweiller[1]) gezeigt, dass auch das reinste Wasser, wenn auch nur spurenweise, so doch nachweisbar elektrolytisch dissoziiert ist.

Über die Leitfähigkeit des reinsten Wassers, das bisher hergestellt werden konnte, sagen Kohlrausch und Heydweiller folgendes: „1 mm dieses Wassers hat bei 0° einen Widerstand wie ein 40 Millionen Kilometer langer Kupferdraht von gleichem Querschnitt, den man also tausendmal um die Erde legen könnte. So viel wird man ferner (aus dem weiter unten Mitgeteilten) als wahrscheinlich ansehen dürfen, dass dieses Wasser das reinste ist, welches jemals existiert hat, sei es künstlich bereitetes oder in der Natur vorhandenes gewesen; auch die höchsten in der Atmosphäre schwebenden Niederschläge kaum ausgenommen. Die blosse Berührung mit der Luft steigerte die Leitfähigkeit unseres Wassers in kurzer Zeit auf das Zehnfache. Die noch vorhandenen Verunreinigungen mag man auf einige Tausendstel Milligramm im Liter schätzen".

Berechnet man nach den Daten der genannten Forscher den Dissoziationsgrad dieses Wassers, so ergibt sich, dass bei 18° etwa 1 Mol (18 g) Wasser pro 12·5 Millionen Liter Wasser in seine Ionen $H^{\cdot}$ und OH' zerlegt ist.

Von grosser Wichtigkeit ist nun die Tatsache, dass Ostwald[2]), Arrhenius[3]), Bredig[4]) und Wijs[5]) auf ganz verschiedenem Wege zu demselben Ergebnis gelangt sind.

Die Dissoziation des Wassers erfolgt nach dem Schema:

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'.$$

Wir dürfen hieraus schliessen, dass sich das Wasser sowohl als Säure (es sind ja freie Wasserstoffionen darin vorhanden), wie auch als Base (Gegenwart von OH'-Ionen) verhalten kann.

Die Erkenntnis, dass das Wasser, wenn auch nur für einen äusserst geringen Betrag, elektrolytisch dissoziiert ist, ist von hoher Wichtigkeit

---

[1]) Vgl. Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898, Seite 111. Pogg. Ann. Ergänzungsband 8, 1 (1876). Wied. Ann. 24, 48 (1885); 44, 577 (1891). Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2998 (1893). Wied. Ann. 53, 209 (1894). Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 317 (1894).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 11, 521 (1893).

[3]) Ibid. 11, 827 (1893).

[4]) Ibid. 11, 829 (1893).

[5]) Ibid. 11, 492 (1893); 12, 514 (1893).

für die Erklärung einer Gruppe von Erscheinungen, die bereits seit langem unter dem Namen Hydrolyse bekannt ist.

In dem Methylacetat (vgl. Seite 22) haben wir einen Stoff kennen gelernt, der durch Wasser in seine Bestandteile, Säure und Alkohol, zerlegt wird, doch viele Salze zeigen diese Eigenschaft gleichfalls. Prinzipiell könnte man den Satz aussprechen, dass alle Salze durch Wasser in Säure und Base zerlegt werden, doch ist die Hydrolyse meistens so geringfügig, dass wir sie mit unseren analytischen Hilfsmitteln nicht nachweisen können. Dieses ist z. B. der Fall, wenn wir das Salz einer starken Base mit einer starken Säure (z. B. NaCl) in Wasser lösen.

Deutlich lässt sich aber die Hydrolyse nachweisen, falls es sich um die Wirkung des Wassers auf ein Salz wie Natriumhypochlorit (dessen wässerige Lösung das bekannte Eeau de Labarraque bildet) handelt, das durch die Einwirkung einer schwachen Säure, der unterchlorigen Säure (HOCl), auf eine starke Base (NaOH) entstanden ist. Untersuchen wir seine Lösung, so finden wir, dass sie stark alkalisch reagiert, obwohl darin äquivalente Mengen Alkali und Säure vorhanden sind. Diese auffällige Erscheinung lässt sich mit Hilfe der Theorie der elektrolytischen Dissoziation ganz ungezwungen erklären.

Die unterchlorige Säure ist in wässeriger Lösung zum Teil, und zwar nur zu einem geringen, in ihre Ionen $H^{\cdot}$ und ClO' zerfallen; sie ist demnach eine schwache Säure. Treffen $H^{\cdot}$- und ClO'-Ionen in einer Lösung zusammen, so werden sie sich also so lange miteinander verbinden, bis sie nahezu vollständig verschwunden sind, unter Bildung der wenig dissoziierten unterchlorigen Säure. Die Hypochlorite dagegen sind in wässeriger Lösung, wie fast alle Salze, in weitem Masse elektrolytisch gespalten in Metall- und ClO'-Ionen. Das Wasser schliesslich ist ebenfalls elektrolytisch dissoziiert, in $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen, wenn auch, wie wir jetzt wissen, zu einem sehr geringen Betrage.

Ist das Gleichgewicht zwischen HOH und seinen Ionen eingetreten, und wird eines der Dissoziationsprodukte ($H^{\cdot}$ bzw. OH') in irgend einer Weise fortgenommen, so stellt sich das Gleichgewicht sofort wieder her, indem eine neue Menge undissoziierten Wassers in seine Ionen zerfällt.

Denken wir uns nun eine verdünnte Hypochloritlösung, etwa die des Natriumhypochlorits, und fassen wir ein bestimmtes Volumen davon ins Auge, so befinden sich darin nebeneinander: eine gewisse Anzahl $Na^{\cdot}$-Ionen, ClO'-Ionen, $H^{\cdot}$-Ionen und OH'-Ionen. Es liegt also der obenerwähnte Fall vor, dass $H^{\cdot}$-Ionen und ClO'-Ionen nebeneinander in Lösung vorkommen. Diese Ionen werden also zu undissoziierter unterchloriger Säure zusammentreten. In dem betrachteten Volumen Lösung sind nun

vielmehr ClO'-Ionen als $H^{\cdot}$-Ionen vorhanden, denn, ceteris paribus, ist NaCl stark dissoziiert, HOH dagegen sehr wenig. Bei der Bildung der undissoziierten Säure werden also die $H^{\cdot}$-Ionen zunächst aufgebraucht, alsbald werden sie aber durch Zerfall immer weiterer Mengen HOH nachgeliefert, es bildet sich wieder HOCl, und dies geht so lange vor sich, bis sich diejenige Menge undissoziierter unterchloriger Säure gebildet hat, die in dem betreffenden Volumen Lösung und bei der herrschenden Verdünnung bestehen kann. Zum Schlusse bleibt also eine gewisse Anzahl OH'-Ionen des Wassers in der Lösung übrig; sie sind es, die der Flüssigkeit die basische Reaktion erteilen. Die freie, nicht dissoziierte Säure erteilt der Lösung ihren spezifischen Geruch.

Wir können den hier besprochenen Vorgang durch die Gleichung

$$Na^{\cdot}OCl' + H^{\cdot}OH' \rightleftarrows HOCl + Na^{\cdot}OH'$$

zum Ausdruck bringen.

Dass eine wässerige Lösung von Natriumcarbonat alkalisch reagiert, lässt sich in vollständig analoger Weise erklären.

Auch die alkalische Reaktion von Seifenlösungen findet in der geschilderten Weise ihre Erklärung. Ihre Alkalität kommt dadurch zustande, dass die Seifen, die bekanntlich Alkalisalze von schwachen Fettsäuren sind, der Stearin- und Palmitinsäure, durch Wasser hydrolytisch gespalten werden.

Auch die wässerigen Lösungen von Salzen, die aus einer starken Säure und einer schwachen Base entstehen, zeigen Hydrolyse. So reagiert bekanntlich eine wässerige Eisenchloridlösung sauer, und zwar infolge des Vorhandenseins einer grossen Anzahl Wasserstoffionen; den Vorgang, der diese saure Reaktion veranlasst, können wir durch das Schema:

$$Fe'''Cl'Cl'Cl' + 3\,H^{\cdot}OH' \rightleftarrows 3\,H^{\cdot}Cl' + Fe(OH)_3$$

zum Ausdruck bringen.

Auf die Beschreibung der Methoden, die den Betrag der Hydrolyse zu bestimmen gestatten, kann ich hier nicht weiter eingehen und begnüge mich mit dem Hinweis, dass in manchen Fällen auch hier die Inversionsmethode oder die Verseifungsmethode vorzügliche Dienste leisten kann[1]).

Nicht allein die bisher angeführten, allgemein bekannten Erscheinungen aus der analytischen Chemie, sondern noch viele andere lassen sich im Lichte der Theorie der elektrolytischen Dissoziation in einfacher Weise

[1]) Vgl. Will und Bredig, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2777 (1888). Walker, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 319 (1889). Shields, ibid. **12**, 167 (1893). Koelichen, ibid. **33**, 129 (1900). Osaka, ibid. **35**, 661 (1900). Walker und Wood, Journ. chem. Soc. **83**, 484 (1903).

übersehen. So wollen wir hier noch die Theorie der Indikatoren etwas näher betrachten, die Theorie der Farbstoffe also, die uns beim Titrieren den Endpunkt der betreffenden Reaktion erkennen lassen[1]). Die Frage: welchen Anforderungen muss ein Farbstoff genügen, damit er als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen benutzt werden kann, lässt sich folgendermassen beantworten; erstens muss der betreffende Farbstoff selbst saurer oder basischer Natur sein, damit er mit Basen oder Säuren stark dissoziierte Salze bilden kann. Tatsächlich entsprechen die zahlreichen für die Azidimetrie und Alkalimetrie vorgeschlagenen Indikatoren dieser Anforderung. Zweitens aber muss der betreffende Farbstoff im dissoziierten Zustand eine andere Farbe haben, als im nichtdissoziierten. Wie wir schon wissen, sind Salze, ebenso wie starke Säuren und Basen, in wässeriger Lösung weitgehend in ihre Kationen und Anionen gespalten. Ist also z. B. der Farbstoff eine schwache Säure, die im nichtdissoziierten Zustand farblos ist, während das negative Säureion eine rote Farbe besitzt (das positive Wasserstoffion ist stets farblos), so wird dieser Stoff in saurer Lösung farblos bleiben. Wird nun zur sauren Lösung allmählich eine Base zugesetzt, so wird, sobald die Flüssigkeit alkalisch geworden, der Indikator mit dem freien Alkali ein gut dissoziiertes Salz bilden, und die rote Farbe der negativen Säureionen wird sofort auftreten. Wenden wir diese Betrachtungen z. B. an auf den Fall, wo wir freie Salzsäure mit Kalilauge titrieren, unter Anwendung von Phenolphtaleïn, so gestalten sich die Verhältnisse folgendermassen: das Phenolphtaleïn ist eine sehr schwache Säure, deren nichtdissoziierte Molekeln farblos sind, während die negativen Säureionen (Phenolphtaleïnionen) eine intensiv rote Färbung haben. Setzen wir zu der zu titrierenden Säure Phenolphtaleïn, so bleibt die farblose Salzsäurelösung farblos; denn als schwache Säure ist das Phenolphtaleïn nicht dissoziiert, und das nichtdissoziierte Phenolphtaleïn ist farblos. Die freie Salzsäure ändert daran nichts, im Gegenteil, schwache Säuren sind bei Gegenwart stärkerer Säuren noch viel weniger dissoziiert als in reinem Wasser. Nun lassen wir allmählich Kalilauge zufliessen. Solange die Salzsäure im Überschuss vorhanden ist, bleibt die Flüssigkeit aus den soeben angegebenen Gründen farblos, sobald aber die Salzsäure neutralisiert ist, und die geringste Spur freier Kalilauge auftritt, bildet sich Phenolphtaleïnkalium, das als Salz sehr stark in positive Kaliumionen und negative Phenolphtaleïnionen dissoziiert ist, und letztere färben die Lösung intensiv rot. Ähnlich verhalten sich die Indikatoren Rosolsäure, Hämatoxylin und Jodeosin.

[1]) Vgl. Th. Paul, Die chemischen Untersuchungsmethoden des deutschen Arzneibuches. Tübingen 1902.

Schliesslich müssen wir noch darauf hinweisen, dass Farbstoffe, die beim Titrieren von Säuren und Basen als Indikatoren brauchbar sein sollen, selbst keine starken Säuren oder Basen sein dürfen. In diesem Falle würden sie schon in neutraler Lösung stark dissoziiert sein, und durch die bei der Titration eintretende Salzbildung würde keine Änderung in ihrem Dissoziationszustande, also auch keine Farbenänderung herbeigeführt werden. Je geringer der Dissoziationsgrad des Indikators ist, desto weniger Säure, bzw. Base ist erforderlich, um den gewünschten Farbenumschlag hervorzubringen, desto empfindlicher ist der Indikator.

Ist nun ein bestimmter Indikator zur Titration sämtlicher Säuren und Basen brauchbar?

Ehe wir diese Frage zu beantworten versuchen, müssen wir noch einmal auf die Erscheinungen der Hydrolyse zurückgreifen, die wir vorhin besprachen. Wir erfuhren dabei, dass die Salze schwacher Säuren oder schwacher Basen bei der Hydrolyse in ihre Komponenten zerlegt werden, oder, was auf dasselbe hinauskommt: schwache Säuren vereinigen sich in wässeriger Lösung nur zum Teil mit gleichzeitig anwesenden Basen. Dasselbe ist der Fall in Lösungen, die eine schwache Base und eine Säure enthalten. Ferner sei bemerkt, dass eine schwache Säure sich mit einer Base in wässeriger Lösung um so vollständiger vereinigt, oder, mit andern Worten, dass die Hydrolyse eines Salzes aus einer schwachen Säure und einer (starken) Base um so geringer ist, je stärker die Säure ist. Analog ist das Verhalten einer schwachen Base zu Säuren verschiedener Stärke. So ist z. B. in einer wässerigen Lösung von Cyankalium viel weniger nichtdissoziierte Blausäure enthalten, als in einer äquimolekularen Cyanammoniumlösung, und letztere enthält wiederum viel weniger nichtdissoziierte Blausäure als cyanwasserstoffsaures Anilin. In diesem letzten Falle bleiben die Blausäure und das Anilin zum weitaus grössten Teile unverändert nebeneinander bestehen.

Diese Vorgänge sind für die Anwendung der Indikatoren insofern sehr wichtig, als diese nach den auseinandergesetzten Gründen nur schwache oder höchstens mittelstarke Säuren oder Basen sein dürfen, während die in der Praxis vorkommenden Titrationen Säuren und Basen aller Stärkeverhältnisse betreffen.

So ist z. B. das Phenolphtaleïn eine sehr schwache Säure; seine Verwendung als Indikator beruht, wie schon vorhin bemerkt wurde, darauf, dass es im nichtdissoziierten Zustande farblos ist, während das Phenolphtaleïnion intensiv rot aussieht. Setzen wir zu einer wässerigen Lösung von Phenolphtaleïn Kalilauge, so tritt fast vollständige Salzbildung ein, und da dieses Salz sehr stark dissoziiert ist, enthält die Lösung sehr viele

Phenolphtaleïnionen, und infolgedessen sieht die Flüssigkeit schon bei Zusatz eines Tropfens $^1/_{10}$-norm. Kalilauge tiefrot aus. Fügen wir dagegen zu einer wässerigen Phenolphtaleïnlösung Ammoniak, das eine etwa hundertmal schwächere Base ist als Kalilauge, so geht die Salzbildung in viel geringerem Masse vor sich. Die Flüssigkeit färbt sich nur rötlich, und wir müssen schon einen ziemlich grossen Überschuss von Ammoniak zusetzen, um eine starke Rotfärbung zu erzielen. Von einer wässerigen Lösung von Anilin ($C_6H_5NH_2$) können wir so viel zufügen, wie wir wollen, die Flüssigkeit färbt sich höchstens schwach rötlich.

Dasselbe, nur in umgekehrter Richtung, findet statt, wenn wir zu einer Lösung dieser Basen Phenolphtaleïn setzen und nun z. B. Salzsäure zufügen, wie dies in der Alkalimetrie bei der Titration der Basen stattfindet. Wir sehen aus diesen Betrachtungen, dass sich das Phenolphtaleïn als Indikator zur Bestimmung der Basen im allgemeinen wenig eignet, denn seine Brauchbarkeit beschränkt sich nur auf die Titration der Kalilauge und ähnlicher starker Basen, während schon das Ammoniak keinen scharfen Umschlag bewirkt. Bei der Titration des Ammoniaks kommt noch der Übelstand hinzu, dass das beim Titrieren zunächst sich bildende Ammoniumsalz die Stärke der noch in Lösung vorhandenen freien Base ausserordentlich stark herabsetzt, wodurch die Anwendung des Phenolphtaleïns als Indikator vollständig unmöglich wird.

Handelt es sich aber um die Titration von Säuren, zu der man eine beliebig starke Base benutzen kann, so eignet sich das Phenolphtaleïn dazu vorzüglich, und zwar sowohl für starke, wie auch für schwache Säuren. Schon die schwache Kohlensäure lässt sich als einbasische Säure mit Phenolphtaleïn als Indikator titrieren. Aus diesem Grunde muss auch beim Titrieren der Alkalicarbonate die frei werdende Kohlensäure durch Erhitzen der Lösung ausgetrieben werden, wenn Phenolphtaleïn benutzt wird.

Ähnliche Betrachtungen, wie wir sie hier für das Phenolphtaleïn angestellt haben, lassen sich bei andern vielfach verwendeten Indikatoren (Lackmus, Methylorange usw.) wiederholen; wir wollen darauf indessen nicht weiter eingehen und verweisen auf die diesbezügliche Literatur, die eine Übersicht der Einzelheiten in jedem Spezialfalle gibt[1]).

[1]) Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. 4. Aufl. Leipzig 1904. Paul, siehe Note Seite 178. Glaser, Indikatoren der Azidimetrie und Alkalimetrie. Würzburg 1901. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie 2, 416 (1907). Leipzig und Wien. Julius Stieglitz, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 1112 (1904). Schoorl, Chemisch Weekblad 3, 719, 771, 807 (1906).

Dreizehnter Vortrag.

Anwendungen.

Die Anwendung der physikalisch-chemischen Prinzipien und Methoden, die wir in unseren vorangehenden Vorträgen kennen gelernt haben, speziell auf biologische Probleme, sind in den letzten Jahren bis zur Unzahl angewachsen. Es kann sich also für uns nicht darum handeln, eine erschöpfende Übersicht darüber zu geben[1]); vielmehr wollen wir an einer Anzahl von typischen Beispielen zeigen, wie sich die Lehren der physikalischen Chemie zur Lösung gewisser Aufgaben verwenden lassen. Es sei indessen nachdrücklich betont, dass nur bei gründlicher Beherrschung dieser Lehren von derartigen Anwendungen fruchtbare Resultate zu erwarten sind. Die medizinische Literatur der letzten Jahre enthält mehr als einen Beweis, dass ein oberflächliches Studium in dieser Richtung mehr Schaden als Nutzen bringt[2]).

Eine direkte Anwendung der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und der Leitfähigkeitsmessung verdünnter Lösungen finden wir

A. auf hygienischem Gebiete,

wenn es sich z. B. um die Beurteilung gewisser Lebens- und Genussmittel handelt, wie Milch[3]), Butter[4]), Wein[5]), Bier[6]) oder Zucker[7]), doch

---

[1]) Eine umfassende Literaturzusammenstellung und Darstellung findet man bei Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften. 3 Bände, Wiesbaden 1902—1904.

[2]) Vgl. u. a.: Die kritischen Betrachtungen von Roloff, Zeitschr. f. angewandte Chemie **15**, 964 u. 994 (1902); auch als Broschüre erschienen, Halle a. S. 1903. Meyerhoffer, Die chemisch-physikalische Beschaffenheit der Heilquellen. Hamburg 1902. C. von Than, Wiener klinische Wochenschrift **16**, 941 (1903). Ernst Cohen, Chemiatrische Wanbegrippen, Vortrag. Chemisch Weekblad **1**, 65 (1903).

[3]) Dohrmann, Vierteljahresschrift der Forschungen der Chemie der Nahrungs- und Genussmittel **1**, 13 (1891). Thörner, Chemiker-Zeitung 1891, 1673. E. Jordis, Dissertation. Erlangen 1894. Ernst Beckmann, Forschungsberichte über Lebensmittel, 1895, 367. J. Winter, Compt. rend. **121**, 696 (1895); **123**, 1298 (1896). Bordas und Génin, ibid. **123**, 425 (1896). van der Laan, Dissertation. Utrecht 1896. Nencki und Podczaski, Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **6**, 1139 (1903). Petersen, Landwirtsch. Versuchsstationen **60**, 259 (1904).

[4]) Quartaroli, Zeitschr. f. angewandte Chemie **17**, 270 (1904).

[5]) Mittels der Inversionsmethode, siehe Magnanini und Venturi, Staz. sperim. agrar. Ital. **35**, 714 (1903). Vgl. auch Paul und Günther, Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt **23**, 189 (1905). Paul, Unters. über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen. Berlin 1905.

[6]) Ernst Beckmann, Forschungsber. über Lebensmittel 1895, 367.

[7]) Reichert, Zeitschr. f. anal. Chemie **28**, 1 (1889). Fock, ibid. **29**, 35 (1890). Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 509 (1892).

kommt in diesen Fällen den genannten physikalisch-chemischen Verfahren nur dann eine gewisse Bedeutung zu, wenn sie neben der rein chemischen Analyse ausgeführt werden.

Handelt es sich um die vergleichende Untersuchung verschiedener Quell- oder Abfallwässer auf ihren Salzgehalt, so ist auch hier die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit manchmal ein brauchbares Mittel. Ceteris paribus ist die Leitfähigkeit (in Wässern, die einen nicht zu hohen Salzgehalt haben) dem Salzgehalte proportional[1]).

Von hervorragendem Interesse, auch für die Praxis, sind die Untersuchungen von Paul und Krönig[2]) über:

Die Lehre der Desinfektion im Lichte der Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Sie studierten die desinfizierende Wirkung verschiedener Salze, Basen und Säuren, Halogene, Oxydationsmittel und einiger organischer Verbindungen in wässeriger, alkoholischer und ätherischer Lösung bei verschiedenen Verdünnungen. Bei allen Untersuchungen wurde die Temperatur konstant gehalten, da nur in diesem Falle vergleichbare Resultate zu erzielen sind; wir haben ja bereits früher gesehen, dass aus den Beobachtungen von Koch, Henle, Pane und Heider hervorgegangen war (vgl. Seite 53), dass die desinfizierende Wirkung einer bestimmten Lösung zunimmt, wenn die Temperatur erhöht wird. Als Versuchsobjekte benutzten Paul und Krönig meistens Milzbrandsporen (Bacillus anthracis) oder Staphylococcus pyogenes aureus. Das betreffende Desinfektionsmittel liess man stets auf eine möglichst gleiche Anzahl Sporen einwirken, so dass die Zahl der am Ende der Einwirkung noch lebenden Bakterien eine direkte Beurteilung der Desinfektionskraft zuliess. Böhmische Granaten, die durch Abkochen mit verdünnter Salzsäure gereinigt waren, wurden nach Abspülung mit absolutem Alkohol durch Erhitzen auf 200°

[1]) Vgl. Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, und die Anwendungen auf hygienischem Gebiete bei v. d. Plaats, Verslag omtrent de Verrichtingen van de Gezondheidscommissie der Gemeente Utrecht 1900, 49. P. Th. Müller, Compt. rend. **132**, 1046 (1901). Pleissner, Pharm. Zentralhalle **43**, 143 (1902). Guillerd, Revue d'Hygiène **26**, 962.

[2]) Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankheiten **25**, 1 (1897) und Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 414 (1896). Vgl. auch Paul, Zeitschr. f. angewandte Chemie **15**, 333, 357 (1901). Derselbe, Entwurf zur einheitlichen Wertbestimmung chemischer Desinfektionsmittel, Berlin 1901. Paul und Sarwey, Experimentaluntersuchungen über Händedesinfektion, Münchener mediz. Wochenschrift Nr. 49, 51 (1899); **47**, 934, 968, 1006, 1038, 1075 (1900); **48**, 449, 1407, 1450, 1488 (1901) und Zentralblatt für Gynäkologie **24**, 1094 u. 1313 (1900).

sterilisiert. Sodann wurden sie mit einer Emulsion der betreffenden Sporen geschüttelt. Die Herstellung dieser Emulsion fand derart statt, dass der Agar, auf dem sich die Kulturen befanden, mit Wasser zusammengerieben wurde. Nachdem sich eine gewisse Menge dieser Emulsion auf den Granaten abgesetzt hatte, wurden sie während zwölf Stunden bei 7° getrocknet und im Eisschrank aufbewahrt. Vorversuche ergaben, dass an den in dieser Weise zubereiteten Granaten eine gleiche Anzahl von Sporen hängen blieb[1]). Sodann wurde zum Versuch geschritten: je 30 Granaten wurden in kleine Platinsiebe gebracht und in die betreffenden Lösungen gehängt. Diese Lösungen befanden sich in Glasschalen (mit aufgeschliffenem Deckel) im Thermostaten bei 18°.

Nachdem die Lösung während einer bestimmten Zeit auf die präparierten Granaten eingewirkt hatte, wurde (nach Geppert) die Wirkung des Desinfektionsmittels aufgehoben, indem man die Granaten mit Wasser abspülte und die ihnen noch anhaftende Lösung mit solchen Reagenzien behandelte, die die desinfizierenden Stoffe in neutrale, nicht desinfizierend wirkende Agenzien umsetzten. So wurden z. B. die Salze der Schwermetalle mittels einer vierprozentigen Schwefelammoniumlösung gefällt; Säuren und Basen wurden neutralisiert usw.

Darauf wurden die Granaten nochmals gewaschen, und man brachte je fünf davon in Reagensrohre, in die 3 ccm Wasser gegeben wurden. Während drei Minuten wurde nun geschüttelt, wodurch die Sporen von den Granaten fielen und sich in dem Wasser verteilten.

Der in dieser Weise entstandenen Sporenemulsion, die auf 37·5° erwärmt wurde, setzte man unter Umrühren 10 ccm flüssiger Agar-Agarlösung von 42° zu. Die so zubereitete Mischung wurde in Petrischalen ausgegossen.

Die Platten wurden während drei Tagen bei 37° im Brutschrank gehalten. Nach 24 Stunden wurde die erste, nach dreimal 24 Stunden die letzte Zählung der Kolonien ausgeführt.

Es stellte sich heraus, dass ceteris paribus die Zahl der Kolonien, die sich auf einer Platte entwickeln, abhängig ist von der Dauer der Einwirkung des Desinfektionsmittels, sowie von der Konzentration der betreffenden Lösung. Die Zahl der Kolonien, die sich bei einer bestimmten Konzentration der Lösung, und nachdem sie während einer bestimmten Zeit eingewirkt hat, entwickelt, bildet also ein Mass für die desinfizierende Wirkung der untersuchten Lösung.

Man beachte hierbei, dass wir unter Konzentration wie immer die

[1]) Wer mit der bakteriologischen Praxis vertraut ist, weiss, wie der Ausdruck „eine gleiche Zahl" aufzufassen ist.

Anzahl Mole gelöster Substanz pro Liter Lösungsmittel und nicht den Prozentgehalt der Lösungen verstehen.

Es kann natürlich nicht mein Ziel sein, an dieser Stelle die interessanten Ergebnisse dieser Untersuchungen im einzelnen zu beschreiben; auf einige der wichtigsten Punkte möchte ich indes näher eingehen.

Überlegen wir, dass ein gelöster Elektrolyt nur teilweise in seine Ionen zerfällt, wenn diese Lösung nicht eine äusserst verdünnte ist, so werden wir die Wirkung dieser Lösung der kombinierten Wirkung der darin vorhandenen Ionen und ungespaltenen Molekeln zuschreiben müssen. Paul und Krönig haben nun in erster Linie untersucht, welche Rolle den Ionen, bzw. den unzerlegten Molekeln in den desinfizierenden Lösungen zukommt. Zu diesem Zwecke wurden einige Quecksilberverbindungen, die in wässeriger Lösung in verschiedenem Grade dissoziiert sind, auf ihre desinfizierende Wirkung hin geprüft.

Folgende kleine Tabelle enthält die Namen von einigen dieser Verbindungen, nach ihrem Dissoziationsgrade geordnet.

1. Quecksilberchlorid $HgCl_2$,
2. Quecksilberbromid $HgBr_2$,
2. Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$.

Ist nun die desinfizierende Wirkung des Halogen-(Cl'-, bzw. Br'- und CN'-)Ions und der nichtdissoziierten Molekel gegenüber derjenigen des Hg''-Ions gering, so wird die Desinfektionswirkung der betreffenden Lösungen im wesentlichen von der Konzentration dieses Hg''-Ions, d. h. von dem Dissoziationsgrade dieser Salze abhängen. Dass dieses tatsächlich der Fall ist, zeigt die nachstehende Tabelle, die Versuchsergebnisse an Bacillus anthracis enthält:

Lösung	20 Minuten	85 Minuten
$HgCl_2$. 64 Liter	7 Kolonien	0 Kolonien
$HgBr_2$. 64 „	34 „	0 „
$Hg(CN)_2$. 16 „	∞ „	33 „

$HgCl_2$. 64 Liter bedeutet hier, dass sich in 64 Litern der Lösung 1 Mol (= 271 g $HgCl_2$) befindet.

Während sich also, nachdem die Chlorid-, bzw. Bromidlösung während 85 Minuten eingewirkt hat, keine Kolonien mehr entwickeln können, findet man, wenn eine Cyanidlösung von der vierfachen Konzentration während der nämlichen Zeitdauer eingewirkt hat, dass sich noch 33 Kolonien entwickeln.

Hiermit in Übereinstimmung wurde bei der Einwirkung auf Staphylococcus pyogenes aureus gefunden:

Lösung	3 Minuten
$HgCl_2$. 64 Liter	0 Kolonien
$Hg(CN)_2$. 16 „	6700 „

Wir dürfen aus diesen Versuchen den Schluss ziehen, dass, je nachdem die untersuchten Quecksilberverbindungen stärker oder schwächer dissoziiert sind, d. h. je nachdem mehr oder weniger Quecksilberionen in der Volumeneinheit der betreffenden Lösungen vorhanden sind, ihre desinfizierende Wirkung eine stärkere oder schwächere ist. Zu demselben Resultat gelangten Paul und Krönig bei den Silber-, Gold- und Kupfersalzen[1]).

Wir haben früher bereits gesehen, dass der Dissoziationsgrad eines gelösten Elektrolyten zurückgeht, falls wir der Lösung einen Elektrolyten mit gleichnamigem Ion zusetzen (Seite 169). Wenn die desinfizierende Wirkung der Quecksilbersalze nun im wesentlichen der Gegenwart von Quecksilberionen zuzuschreiben ist, so muss jeder Zusatz, der den Dissoziationsgrad des gelösten Salzes erniedrigt, zu einer entsprechenden Erniedrigung der desinfizierenden Wirkung dieser Lösung führen.

Diesen Schluss haben Paul und Krönig in der Weise auf seine Richtigkeit geprüft, dass sie einer Sublimatlösung Chlorionen (als NaCl-Lösung) zusetzten und die desinfizierende Wirkung der entstandenen Lösung ermittelten. Die folgende Tabelle enthält die diesbezüglichen Messungen an Bacillus anthracis.

Lösung	16 Liter		64 Liter		256 Liter	
	12 Min.	20 Min.	12 Min.	20 Min.	20 Min.	30 Min.
$HgCl_2$	0 Kol.	0 Kol.	13 Kol.	3 Kol.	56 Kol.	10 Kol.
$HgCl_2 + 2\,NaCl$	3 „	0 „	17 „	5 „	61 „	13 „
$HgCl_2 + 4\,.\,6\,NaCl$ (Pharmakopöe)	43 „	5 „	34 „	8 „	64 „	14 „
$HgCl_2 + 10\,NaCl$	469 „	328 „	103 „	42 „	120 „	16 „

Diese Versuche sind auch für die Praxis von Wichtigkeit. Erstens ersehen wir aus der Tabelle, dass ein Zusatz von Chlornatrium, besonders zu den konzentrierten Lösungen von Sublimat, deren Desinfektionskraft herabsetzt. In den verdünnten Lösungen (256 Liter) ist die desinfizierende Wirkung unabhängig von dem Chlornatriumzusatz.

Sie alle, meine Herren, benutzen Sublimatpastillen, in denen sich zur Erhöhung der Löslichkeit des Quecksilberchlorids, ein gewisses Quantum Kochsalz befindet. Die deutsche Pharmakopöe (1901) schreibt vor: „aus der mit einem Teerfarbstoff rot gefärbten Mischung aus gleichen Teilen

[1]) Vgl. auch Senter, Zeitschr. f. physik. Chemie 51, 693 (1905).

fein gepulverten Quecksilberchlorids und Natriumchlorids werden Zylinder von 1 oder 2 g Gewicht hergestellt, von denen jeder doppelt so lang wie dick ist," was etwa der Zusammensetzung $HgCl_2 + 4{\cdot}6\ NaCl$ entspricht.

Bei den Verdünnungen, wie sie in der Praxis benutzt werden (1 g $HgCl_2$ pro Liter, d. i. ungefähr 1 Mol $HgCl_2$ in 256 Litern), ist die Herabsetzung der desinfizierenden Wirkung durch den Kochsalzzusatz beinahe verschwunden, m. a. W., in dieser Verdünnung übt das Kochsalz nahezu keinen Einfluss mehr auf die Desinfektionskraft der Lösungen.

Richtiger ist es jedenfalls, einen Kochsalzzusatz von 2 Molen NaCl auf 1 $HgCl_2$ nicht zu überschreiten; sonst entsteht ein komplexes Salz (Na_2HgCl_4), und wir wissen, dass in der Lösung eines derartigen Salzes Quecksilberionen (praktisch) nicht mehr als solche vorhanden sind, und dementsprechend wird die desinfizierende Wirkung der Lösung zum grössten Teil verschwinden.

In Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie üben die Halogenverbindungen anderer Metalle denselben Einfluss auf die Desinfektionswirkung der Sublimatlösungen, wie das Kochsalz.

Wir können somit sagen, dass die desinfizierende Wirkung wässeriger Sublimatlösungen durch Zusatz von Halogenverbindungen der Metalle eine Schwächung erleidet, die dem Rückgang des Dissoziationsgrades der Quecksilberverbindung zuzuschreiben ist.

Um den Einfluss festzustellen, den das Säureion (bzw. der undissoziierte Teil eines Salzes) auf die Desinfektionskraft einer Lösung ausübt, wurde eine Anzahl von Salzen desselben Metalls untersucht, deren Dissoziationsgrad ungefähr der nämliche ist. Mit Bacillus anthracis wurde nun gefunden:

Lösungen		60 Minuten
$AgNO_3$	20 Liter	27 Kolonien
$AgClO_3$	20 „	42 „
$AgClO_4$	20 „	219 „
Ag_2SO_4	40 „	1580 „
$AgOOCH_3C$ (Essigsaures Silber)	20 „	800 „
$AgOO_3SH_5C_6$ (Benzolsulfonsaures Silber)	20 „	1654 „
$AgOO_3S(HO)H_4C_6$ (Phenolsulfonsaures Silber)	20 „	1643 „

Die desinfizierende Wirkung dieser Lösungen ist offenbar eine verschieden starke; wäre diese Wirkung ausschliesslich durch die Konzentration des Metallions bedingt, so müssten diese Salze, da sich eine gleiche Zahl Silberionen in der Volumeneinheit der Lösung befindet, gleich stark

desinfizierend wirken. Die betreffende Wirkung hängt also auch mit der Konzentration der Säureionen, vielleicht aber auch mit der der undissoziierten Molekeln zusammen.

Auch über die desinfizierende Wirkung der Säuren und Basen wurden von Paul und Krönig Versuche angestellt; da aber zur Abtötung der sehr resistenten Milzbrandsporen relativ hohe Säurekonzentrationen erforderlich waren, liegt die Möglichkeit vor, dass Nebenwirkungen dabei eine Rolle spielten, jedenfalls dass nicht mehr allein die Wirkung der Ionen zum Ausdruck kam.

Zur Beurteilung der desinfizierenden Wirkung von Säuren wenden wir uns also lieber den Untersuchungen Bials[1]) zu, der in dem Hefepilz ein weit empfindlicheres Objekt fand zum Studium der Wirkung verdünnter Säuren. Seine Ergebnisse lassen sich zusammenfassen in dem Satze, dass die antiseptische, entwicklungshemmende Kraft einer Reihe von Säuren gegenüber dem Hefepilz dem Dissoziationsgrade der Säuren entspricht, d. h. also, ihrem Gehalte an Wasserstoffionen in der Volumeneinheit.

Manch andere interessante Folgerung muss ich hier unerwähnt lassen; auch kann ich leider auf die mathematische Behandlung der von Ikeda[2]) beantworteten Frage, welche Beziehung zwischen der Konzentration und der desinfizierenden Wirkung von Sublimatlösungen besteht, nicht näher eingehen.

Wie es wohl bei jeder Untersuchung der Fall ist, so stösst man auch hier auf neue Probleme. So hat sich z. B. herausgestellt, dass, während Salze, wie Sublimat oder Silbernitrat, in absolutem Methyl-, bzw. Äthylalkohol gelöst, ihrem geringeren Dissoziationsgrade in diesen Medien entsprechend, nur schwach desinfizierend wirken, die wässerigen Lösungen dieser Salze nach Zusatz eines nicht zu grossen Betrags der betreffenden Alkohole eine erhöhte Desinfektionskraft aufweisen.

Sehr merkwürdig und bis jetzt unaufgeklärt ist die Zunahme der desinfizierenden Kraft, die wässerige Carbolsäurelösungen zeigen, wenn man ihnen Chlornatrium zusetzt. Diese Tatsache, die zuerst von Scheurlen[3]) beobachtet wurde, wurde später von Wiardi Beckman[4]), Paul und

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 513 (1902).

[2]) Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankheiten **25**, 1 (1897). Vgl. auch Bredig und Müller von Berneck, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 317 (1899).

[3]) Die Bedeutung des Molekularzustandes der wassergelösten Desinfektionsmittel für ihren Wirkungswert. (Als Manuskript gedruckt.) Strassburg 1895. Buchdruckerei von M. Dumont-Schauberg.

[4]) Zentralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde 1. Abt. **20**, 577 (1896).

Krönig[1]), Scheurlen und Spiro[2]), sowie von Spiro und Bruns[3]) eingehend studiert. Die neueren Untersuchungen von Paul und Krönig haben überdies ergeben, dass der Zusatz organischer Salze die Desinfektionskraft der Phenollösungen weniger herabsetzt, als der Zusatz anorganischer Salze, während Lösungen, die Natriumsalze enthalten, in stärkerem Masse desinfizieren als solche, in denen Kaliumsalze vorhanden sind.

Auch hier eröffnet sich somit ein interessantes Arbeitsfeld für den Hygieniker.

Was nun die Anwendungen

B. auf pharmakologischem Gebiete

betrifft, so ist hervorzuheben, dass es das Verdienst Dresers[4]) ist, die Errungenschaften der physikalischen Chemie zuerst auf dieses Gebiet angewandt zu haben, und zwar bei seinen Studien über die Pharmakologie des Quecksilbers.

Bekanntlich üben Quecksilberverbindungen im allgemeinen eine Giftwirkung auf den Organismus aus. Mag man Verbindungen benutzen, die ausser dem Quecksilberion Cl'-Ion, NO_3'-Ion oder irgend ein anderes Ion enthalten, stets findet man die Giftwirkung wieder. Aus dieser Tatsache hat man nun geschlossen, dass diese spezielle Wirkung der Quecksilbersalze demjenigen Teil derselben zukommt, den sie in Lösung gemeinsam besitzen, das ist also dem Quecksilberion.

Hieraus würde sich ergeben, dass von zwei Lösungen, die denselben Betrag an Quecksilber gelöst enthalten, diejenige am giftigsten sein wird, die am stärksten dissoziiert ist, denn in dem Masse, wie der Dissoziationsgrad des gelösten Salzes grösser ist, in dem Masse wird auch in einem bestimmten Volumen der Lösung eine grössere Anzahl freier Quecksilberionen vorhanden sein. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung ist nun nach verschiedenen Richtungen hin durch Dresers Versuche sicher gestellt worden[5]), und wir dürfen denn jetzt auch behaupten, dass der 1890 von Behring aufgestellte Satz: „überhaupt ist der antiseptische und desinfizierende Wert der Quecksilberverbindungen im wesentlichen nur von

---

[1]) Loc. cit. und Münchener medizinische Wochenschrift **44**, 304 (1897).

[2]) Ibid. **44**, 81 (1897); auch Scheurlen, ibid. 811.

[3]) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie **41**, 355 (1899). Vgl. auch Römer, Münchener mediz. Wochenschrift **45**, 289 (1898), sowie de Freytag, Archiv für Hygiene **20**, 70 (1890).

[4]) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie **32**, 456 (1893). Vgl. auch Harnack, ibid. **48**, 61 (1902).

[5]) Vgl. die Untersuchungen von Paul und Krönig auf Seite 184ff.

dem Gehalt an löslichem Quecksilber abhängig, die Verbindung mag sonst heissen, wie sie will"[1]), nicht mehr aufrecht erhalten werden kann.

Dreser brachte Hefezellen in Lösungen von Rhodanquecksilber, bzw. von Kaliumquecksilberthiosulfat, die einen gleichen Betrag an gelöstem Quecksilber enthielten, und fand, dass die Lösung des Rhodansalzes, die eine 0·1 % Sublimat entsprechende Menge Quecksilber enthielt, die Gärung des Zuckers unter dem Einflusse der Hefezellen verhinderte, während dies nicht der Fall war, wenn das Rhodansalz durch eine äquivalente (ja selbst grössere) Menge des Thiosulfats ersetzt wurde. „Das sonst so giftige Quecksilber war also merkwürdigerweise in der Form seines unterschwefligsauren Kaliumdoppelsalzes ungiftig für die Hefezellen[2])." Diese Erscheinung ist nun aber leicht verständlich, wenn ich Sie nochmals an das erinnere, was früher über die sogen. komplexen Salze gesagt wurde (vgl. Seite 171).

Wird das Kaliumquecksilberthiosulfat, das z. B. dargestellt werden kann, indem man gelbes Quecksilberoxyd (HgO) in Kaliumthiosulfatlösung ($K_2S_2O_3$) einträgt, in Wasser gelöst, so zerfällt es, wie spezielle Versuche gezeigt haben, in seine Ionen nach folgendem Schema:

$$Hg\begin{matrix}S-SO_3 & K\\ S-SO_3 & K\end{matrix}$$

Es sind in der Lösung also keine Quecksilberionen vorhanden, sondern Kaliumionen und $Hg\begin{matrix}S-SO_3\\ S-SO_3\end{matrix}$-Ionen, und die Giftwirkung, die den Quecksilberionen im allgemeinen zukommt, kann sich nicht betätigen. Es handelt sich hier um ein komplexes Salz, das man betrachten kann als das Kaliumsalz einer quecksilberunterschwefligen Säure, das in Wasser in die Ionen Kalium und den quecksilberhaltigen Säurerest zerfällt.

Beachtenswert ist ferner das verschiedenartige Verhalten einer gleichstarken Lösung dieses Salzes den Warmblütern, bzw. den Kaltblütern gegenüber. Während sie auf Fische erst nach sehr langer Zeit einwirkt, ist die Wirkung auf Kaninchen eine gleichstarke wie die einer in bezug auf das vorhandene Quecksilber gleichkonzentrierten Sublimatlösung. Offenbar zersetzt sich das $Hg\begin{matrix}S-SO_3\\ S-SO_3\end{matrix}$-Ion im Körper des Warmblüters schnell unter Bildung von Quecksilberionen, die dann ihre Giftwirkung geltend machen können.

---

[1]) Zeitschrift für Hygiene 9, 395 (1890).

[2]) Dreser spricht in seiner Abhandlung stets von Doppelsalz, wo er, wie wir sehen werden, komplexes Salz meint; über die Erscheinungen, um die es sich hier handelt, war er sich aber von Anfang an vollkommen im Klaren.

Nebenbei sei bemerkt, dass die von Scheurlen und Spiro[1]) bei der Bestimmung der desinfizierenden Wirkung von Kaliumquecksilberthiosulfatlösungen beobachteten Erscheinungen sich vollkommen aus der Komplexität des betreffenden Salzes erklären lassen und den von Paul und Krönig (vgl. Seite 185) beschriebenen völlig analog sind.

Dass den hier mitgeteilten Forschungen eine allgemeinere Bedeutung zukommt, ist wohl selbstredend. So würde es sich z. B. gewiss der Mühe lohnen, die Untersuchungen von Bogoslowsky[2]), Rouget[3]), Gäthgens[4]) über die Giftwirkung des Silberthiosulfats, bzw. des Silbernatriumthiosulfats, sowie die von Samojloff[5]) und Gerschun[6]), über das glycyrrhizinsaure Silber und glycyrrhizinsaure Natrium von den jetzt gewonnenen Gesichtspunkten aus wieder aufzunehmen.

In seinen „Vorlesungen über Pharmakologie" sagt Stokvis[7]): „Wohl steht es fest — und alle Forscher sind darin derselben Meinung —, dass die Injektion einer nicht zu geringen Menge dieser Salze bei Fröschen und Säugetieren den Tod herbeiführt. Aber Meinungsverschiedenheit tritt schon gleich hervor, sobald es sich um die Bestimmung der letalen Dosis für dieselbe Tierart handelt, oder wo es bei ein und derselben Anwendungsart verschiedene Silberverbindungen gilt. So fand Samojloff als letale Dosis für Katzen 14·3 mg Ag pro Kilo Körpergewicht, als er Hyposulfis argenti, und nahezu die doppelte Menge, (27·1 mg Ag) als er Glycyrrhizinas argenti benutzte. Anatomische Veränderungen sind nach solchen akuten letalen Vergiftungen nicht nachweisbar, und die Frage kann also entstehen, ob nicht vielleicht der Säurekomponent das toxische Agens ist. Kontrollversuche haben indes ergeben, dass hiervon nicht die Rede sein kann, und dass das Silber selbst die Giftwirkung ausübt."

Liesse sich hier nicht eine Erklärung finden durch die Bestimmung des Dissoziationsgrades der betreffenden Salze in den verwendeten Verdünnungen? Wenn tatsächlich, wie auch Stokvis anzunehmen scheint, die Silberionen die Giftwirkung ausüben, so müsste sich herausstellen, dass das Hyposulfis argenti, ceteris paribus, stärker dissoziiert ist, als das glycyrrhizinsaure Salz, eine Voraussetzung, die mir nicht zu gewagt erscheint[8]).

---

[1]) Münchener medizinische Wochenschrift **44**, 81 (1897).
[2]) Virchows Archiv **46**, 409 (1869).
[3]) Archives de physiologie norm. et de pathologie **5**, 333 (1873).
[4]) Universitätsprogramm, Giessen 1890.
[5]) Arbeiten des Pharmakologischen Instituts in Dorpat **9**, 27 (1893).
[6]) Ibid. **10**, 154 (1894).
[7]) Leçons de Pharmacothérapie **2**, 364. Paris 1898.
[8]) Auch ist die Möglichkeit, dass ebenfalls der undissoziierte Teil des Salzes eine

Die Angaben Samojloffs wären in Molen neu auszudrücken, da nur in diesem Falle vergleichbare Zahlenwerte zu erhalten sind.

Die sehr beachtenswerten Forschungen von W. His jr. und Paul[1]) über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösung besitzen nicht bloss für die physiologische Chemie, sondern auch für die Pharmokologie Bedeutung; falsche Auffassungen, die bereits seit längerer Zeit über das Verhalten dieser Stoffe herrschten, sind durch diese Untersuchungen beseitigt worden und haben zur Aufstellung neuer Fragen geführt.

Es stellte sich schon bald heraus, dass die Löslichkeitsbestimmungen der Harnsäure in reinem Wasser, die von früheren Autoren ausgeführt worden waren, falsch sind. Wie weit die einzelnen Angaben voneinander abweichen, möge folgende Zusammenstellung dartun.

Temperatur	Löslichkeit	Beobachter
In der Kälte	1 : 10000	Prout und Mitscherlich
11°	1 : 1720	Henry[2])
20	1 : 14800—1 : 15300	Bensch[3])
18·5	1 : 10085	Behrend und Roosen[4])
20	1 : 16700	Blarez und Denigès[5])
40	1 : 2400	Smale[6])
18	1 : 16300	Nicolaier[7]).

His und Paul bestimmten die Löslichkeit der Harnsäure in reinem Wasser bei 18°, indem sie sie in dem in Fig. 13 beschriebenen Apparate während einiger Zeit schüttelten. Da die Lösungen sich bei erhöhter Temperatur rasch zersetzen, lässt sich die gesättigte Lösung nicht durch Abdampfen von dem Lösungswasser befreien. Es wurde deshalb derart verfahren, dass eine genau abgewogene Menge Harnsäure mit einer genau bestimmten Menge Wasser geschüttelt wurde; nachdem Sättigung eingetreten war (nach etwa 75 Minuten), wurde die ungelöst gebliebene Säure sorgfältig abfiltriert und über Schwefelsäure getrocknet. Mit verschiedenen Präparaten wurde in verschiedenen Versuchen gefunden, dass

---

gewisse Rolle spielen kann, ins Auge zu fassen, sowie gleichfalls der Einfluss, den die Diffusionsgeschwindigkeit der betreffenden Salze ausüben kann.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 1 u. 64 (1900). Pharmazeutische Zeitung 1900. (Zitat nach Separatabdruck.)

[2]) Berzelius, Lehrb. d. Chemie, übersetzt von Wöhler, 3. Aufl. **9**, 409 (1840).

[3]) Lieb. Ann. **54**, 189 (1845).

[4]) Ibid. **251**, 251 (1889).

[5]) Compt. rend. **104**, 1847 (1887).

[6]) Zentralblatt für Physiologie 1895. Nr. 2.

[7]) Zeitschr. f. klinische Medizin **36**, 366 (1899).

sich bei 18° ein Gewichtsteil Harnsäure in 39480 Teilen Wasser löst. Es ist somit in einem Liter der gesättigten Lösung $\frac{1}{39{\cdot}48} = 0{\cdot}0253$ g Säure gelöst, oder, da ihr Molekulargewicht ($C_5H_4N_4O_3$) gleich 168·1 ist, pro 6640 Liter 1 Mol.

Auch hier sehen Sie wiederum, wie schwer es hält, genaue Löslichkeitsbestimmungen auszuführen; selbst von einem Stoffe wie die Harnsäure, die in den Händen zahlreicher Forscher gewesen ist, war die Löslichkeit nicht genau bekannt, wie die angeführte Zusammenstellung der älteren Bestimmungen aufs deutlichste zeigt.

In der physiologischen Literatur finden sich weiter sehr auseinander gehende Angaben über den Einfluss, den ein Zusatz von Salzsäure auf die Löslichkeit der Harnsäure in Wasser ausübt. Während Rüdel[1]) und Smale[2]) ohne weiteres annehmen, dass ein derartiger Zusatz die Löslichkeit erhöht, teilt Zabelin[3]) mit, dass derselbe keinen Einfluss ausübt.

Auf Grund der Prinzipien, die wir in unseren früheren Vorträgen entwickelt haben, ist es nun aber möglich, vorauszusehen, was geschehen wird, wenn wir einer gesättigten Harnsäurelösung Salzsäure zusetzen, mit anderen Worten, welchen Einfluss Salzsäure auf die Löslichkeit von Harnsäure haben wird.

In der Harnsäurelösung befinden sich undissoziierte Harnsäuremolekeln ($C_5H_4N_4O_3$) im Gleichgewicht mit den Ionen derselben, also mit den Ionen $H^{\cdot}$ und ($C_5H_3N_4O_3'$).

Nach dem Guldberg-Waageschen Gesetze gilt dann die Beziehung:

$$k_1 C_u = k_2 C_1 . C_2.$$

Hierin ist C_u die Konzentration der ungespaltenen Harnsäuremolekeln, C_1 die der $C_5H_3N_4O_3'$-Ionen, C_2 die Konzentration der Wasserstoffionen, während k_1 die Geschwindigkeit vorstellt, mit der die undissoziierte Säure sich in ihre Ionen zersetzt, und k_2 die Geschwindigkeit, mit der die Rückbildung der undissoziierten Säure aus den Ionen stattfindet.

Es ist also:

$$\frac{k_1}{k_2} C_u = C_1 . C_2,$$

oder, wenn wir $\frac{k_1}{k_2} = K$ setzen:

$$K C_u = C_1 . C_2. \qquad (1)$$

K ist hierin die Affinitäts(Dissoziations)konstante der Harnsäure.

[1]) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmokologie **30, 469 (1892).**

[2]) Zentralblatt für Physiologie **9,** Nr. 12.

[3]) Lieb. Ann., Supplement **II,** 313 (1863).

Setzen wir nun eine verdünnte wässerige Salzsäurelösung zu der gesättigten Harnsäurelösung, so bringen wir Wasserstoffionen in dieselbe hinein, da ja die Salzsäure als starke Säure schon bei ziemlich beträchtlicher Konzentration nahezu ganz in ihre Ionen $H^{\cdot}$ und Cl' zerfallen ist. Ist die Konzentration der Wasserstoffionen in der Harnsäurelösung durch den Zusatz der Salzsäure um γ gestiegen, so muss, nachdem sich das Gleichgewicht wiederhergestellt hat, folgender Gleichung Genüge geleistet werden:

$$KC_u = C_1(C_2 + \gamma). \qquad (2)$$

In den Gleichungen (1) und (2) hat KC_u denselben Wert, da K eine Konstante und C_u, die Konzentration des undissoziierten Teiles der gelösten Harnsäure in der gesättigten Lösung, ebenfalls eine konstante Grösse ist.

Der Gleichung (2) kann also nur dann Genüge geleistet werden, wenn sich C_1 und C_2 im Vergleich zu den Werten, die sie in Gleichung (2) besassen, ändern, mit anderen Worten, der Dissoziationsgrad der Harnsäure muss infolge des Salzsäurezusatzes eine Änderung erleiden. Wie gross diese Änderung ist, lässt sich nun gleichfalls vorhersagen.

C_1 ist gleich C_2, und γ ist C_2 gegenüber sehr gross, da, selbst wenn wir nur äusserst wenig Salzsäure zusetzen, die Anzahl Wasserstoffionen dieser stark dissoziierten Säure viele Male grösser ist, als die Anzahl Wasserstoffionen, die von der schwach dissoziierten Harnsäure herrühren. $C_1(C_2 + \gamma)$ kann somit nur dann denselben Wert (KC_u) behalten, wenn C_1, die Konzentration der Harnsäureionen, äusserst klein wird. Es wird also durch Zusatz von Salszäure zur gesättigten Harnsäurelösung die Dissoziation der Harnsäure zurückgedrängt; ausserdem aber wird, wenn infolge dieser Zurückdrängung sich aus den Harnsäureionen mit der entsprechenden Anzahl $H^{\cdot}$-Ionen undissoziierte Harnsäure zurückbildet, diese zur Abscheidung gelangen müssen, da die Lösung daran bereits gesättigt ist. Im ganzen muss also der Zusatz von Salzsäure zu der gesättigten Harnsäurelösung zu einer Löslichkeitserniedrigung derselben führen, und diese konnte denn auch tatsächlich nachgewiesen werden, denn als His und Paul die Löslichkeit (bei 18°) der Harnsäure in normaler Salzsäure (36·5 g HCl pro Liter) bestimmten, fanden sie, dass sie von 1 : 39480 auf 1 : 42430 gesunken war.

Da der hier vorliegende Fall sehr instruktiver Art ist, und man daran zeigen kann, wie sich das Verhalten der Harnsäure bei Zusatz von Salzsäure auch quantitativ durch die neueren Theorien vorhersagen lässt, wollen wir hier die Rechnung etwas weiter verfolgen. Dabei handelt es sich also darum, den Wert von C_1 zu bestimmen, wenn γ bekannt ist. Die Affinitätskonstante der Harnsäure lässt sich (nach Seite 167) bestimmen, indem man sie nach der Gleichung:

$$K = \frac{\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)^2}{V\left(1 - \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)}$$

berechnet.

Λ_v ist die äquivalente Leitfähigkeit der gesättigten Harnsäurelösung bei 18°, V ist gleich 6640, denn die Löslichkeitsversuche hatten ergeben, dass bei 18° in der gesättigten, rein wässerigen Lösung 1 Grammäquivalent Harnsäure pro 6640 Liter vorhanden ist; Λ_∞ ist das äquivalente Leitvermögen einer Harnsäurelösung bei 18°, die unendlich verdünnt ist. Die erstgenannte Grösse (Λ_v) wurde von His und Paul nach der Leitfähigkeitsmethode von Kohlrausch zu 32·24 bestimmt, während sich Λ_∞ nach einer Methode, auf deren Beschreibung wir hier nicht näher eingehen können, zu 339 berechnet.

Somit ist der Dissoziationsgrad der Harnsäure in einer bei 18° gesättigten Lösung:

$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = \alpha = \frac{32{\cdot}24}{339} = 0{\cdot}095.$$

Diese Zahl besagt, dass 9·5 % der Harnsäure in dieser Lösung in ihre Ionen $(C_5H_3O_3N_4)'$ und $H^{\cdot}$ zerfallen sind.

Setzen wir nun den gefundenen Wert für $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ in die Gleichung für K ein, so ergibt sich (V = 6640):

$$K = \frac{0{\cdot}095^2}{6640\,(1 - 0{\cdot}095)} = 0{\cdot}000\,001\,50.$$

Da wir früher für die Affinitätskonstante der Essigsäure 0·0000180 gefunden haben (vgl. Seite 167), ersehen wir, dass die Essigsäure eine zwölfmal stärkere Säure als die Harnsäure ist.

Ehe wir nun berechnen, welchen Einfluss der Zusatz von Salzsäure auf die Löslichkeit der Harnsäure ausübt, wollen wir nachweisen, dass die Gleichung (1) auf Seite 192 auch numerisch richtig ist.

Den Wert von K kennen wir bereits, und es handelt sich nun darum, die Grösse von C_u, C_1 und C_2 zu ermitteln.

Die Konzentration der undissoziierten Harnsäure in der gesättigten Lösung können wir aus den Löslichkeitsdaten finden. Da sich (vgl. Seite 192) in 6640 Litern 1 Mol Harnsäure befindet, ist die Konzentration derselben $\frac{1}{6640}$, d. h. es ist pro Liter darin $\frac{1}{6640} = 0{\cdot}000\,1506$ Mol vorhanden.

Da der Dissoziationsgrad 0·095 beträgt (siehe oben), ist die Konzentration (C_1, bzw. C_2) der $(C_5H_3O_3N_4)'$-Ionen, bzw. der $H^{\cdot}$-Ionen gleich $0{\cdot}095 \,.\, 0{\cdot}000\,1506 = 0{\cdot}000\,0143$ und die des undissoziierten Teiles der Säure (C_u) gleich $0{\cdot}000\,1506 - 0{\cdot}000\,0143 = 0{\cdot}000\,1363$.

Setzen wir nun diese Werte in Gleichung (1), Seite 192, ein, so finden wir:

$$0{\cdot}000\,001\,50 \,.\, 0{\cdot}000\,1363 = 0{\cdot}000\,0143 \,.\, 0{\cdot}000\,0143,$$

$$2{\cdot}044 \,.\, 10^{-10} = 2{\cdot}045 \,.\, 10^{-10},$$

eine vorzügliche Übereinstimmung also.

Wir wollen jetzt die Frage beantworten, welchen Wert C_1 erhält, wenn wir einem Liter der bei 18° gesättigten Harnsäurelösung 36·5 g Salzsäure zusetzen.

Lösen wir Gleichung (2) auf Seite 193 nach C_1 auf, so finden wir, da $C_1 = C_2$ ist:

$$C_1^2 + C_1\gamma - KC_u = 0,$$

$$C_1 = -\frac{\gamma}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + KC_u}, \qquad (3)$$

und es handelt sich darum, die numerischen Werte von γ und KC_u in diese Gleichung einzusetzen.

Nun kennen wir KC_u bereits; dieser Wert ist $2{\cdot}044 \cdot 10^{-10} = 0{\cdot}000\,000\,000\,204$. Um nun γ zu ermitteln, die Konzentration der Wasserstoffionen in einer Lösung, in der sich 36·5 g (1 Mol) Salzsäure pro Liter befinden, bestimmen wir Λ_v und Λ_∞ dieser Salzsäurelösung bei 18°, woraus sich dann ihr Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ ergibt. Führt man die Bestimmung nach der Kohlrauschschen Methode aus, so findet man $\Lambda_v = 301$; $\Lambda_\infty = 384$, also $\alpha = \frac{301}{384} = 0{\cdot}78$. Diese Zahl sagt aus, dass in einer wässerigen Salzsäurelösung, die pro Liter 36·5 g HCl enthält, die Salzsäure zu 78 % in Wasserstoffionen und Chlorionen zerlegt ist. Die Konzentration γ dieser Ionen beträgt also je 0·78.

Setzen wir die gefundenen Zahlenwerte in Gleichung (3) ein, so ergibt sich:

$$C_1 = -\left(\frac{0{\cdot}78}{2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{0{\cdot}78}{2}\right)^2 + 0{\cdot}000\,000\,000\,204}.$$

Während nun C_1 vor dem Salzsäurezusatz den Wert 0·0000143 hatte, ist dieser Wert infolge dieses Zusatzes auf einen verschwindend kleinen Betrag zurückgegangen, d. h. also, dass durch Zusatz der Salzsäure die Dissoziation der Harnsäure enorm zurückgedrängt worden ist. Dass dieser Zurückgang der Dissoziation zu einer Abnahme der Löslichkeit der Harnsäure führt, haben wir bereits gesehen. Da die Konzentration der dissoziierten Harnsäure 9·5 % der gesamten in Lösung befindlichen Säure beträgt (vgl. Seite 194), geht die Löslichkeit um denselben Betrag zurück.

Während diese nun in reinem Wasser (bei 18°) 1 : 39480 beträgt, wird sie in einer Lösung, welche pro Liter 36·5 g HCl enthält (norm. Salzsäurelösung), 1 : 43260 betragen. Wir haben bereits mitgeteilt, dass His und Paul in guter Übereinstimmung hiermit auf experimentellem Wege das Verhältnis 1 : 42430 fanden.

Betrachtungen gleicher Art führen zu dem Ergebnis, dass die Löslichkeit des harnsauren Natriums im Blute durch das darin vorhandene Chornatrium, das ja mit dem harnsauren Natrium ein gemeinsames Ion hat, erniedrigt wird. So wird z. B. von einer Chlornatriumlösung, die $^1/_{128}$ Mol NaCl pro Liter enthält (= 0·046 %), die Löslichkeit des Natriumurats bereits auf die Hälfte herabgesetzt.

Im allgemeinen wird jedes Natriumsalz einen derartigen Einfluss ausüben, da, wie wir von früher her wissen, die Löslichkeitserniedrigung eine Folge ist von der Gegenwart eines gemeinsamen Ions. Auch ein Zusatz von Natriumbicarbonat wird also die Löslichkeit des Natriumurats herabsetzen.

Dieses Resultat ist für die Praxis von grosser Bedeutung.

So sagt z. B. Stokvis in seinen „Vorlesungen über Pharmakologie“[1]): „Man schreibt dem doppeltkohlensauren Natrium auch die Eigenschaft zu,

[1]) Leçons de Pharmacothérapie 2, 117. Paris 1898.

die im krystallinischen Zustande abgeschiedene Harnsäure und Urate, sowie die aus diesen Stoffen bestehenden Konkremente in Lösung zu bringen. Aber die Frage, ob es dazu tatsächlich imstande ist, harrt noch, ungeachtet der Untersuchungen von Pfeiffer[1]), Posner und Goldenberg[2]), ihrer Lösung." Und ferner: „dass bestehende Konkremente, Nierensteine, in den Nieren oder Harnwegen durch innerlichen Gebrauch von doppeltkohlensaurem Natrium aufgelöst werden können, ist aber in hohem Masse unwahrscheinlich, wenn nicht unmöglich."

Die betreffende Antwort lässt sich nun aber schon a priori geben bei Anwendung der physikalisch-chemischen Prinzipien. Wenn es tatsächlich möglich wäre, den Gehalt des Blutes an Natrium bicarbonicum zu steigern, so würden sich infolge dieses Zusatzes von $Na^{\cdot}$-Ionen die gichtischen Konkremente nicht leichter, sondern schwerer lösen.

Gerade so falsch ist die Auffassung, dass Kalium-, bzw. Lithiumverbindungen imstande wären, die schwerlöslichen harnsauren Salze in leichter lösliche Verbindungen überzuführen und in dieser Weise als Litholytica oder Lithotryptica zu wirken[3]).

Wenn dennoch, wie viele Autoren meinen, die alkalischen und lithiumhaltigen Mineralwässer tatsächlich einen günstigen Einfluss ausüben in Fällen, die auf einer pathologischen Abscheidung harnsäureähnlicher Konkremente beruhen, so steht diese nicht im Widerspruch mit den Folgerungen der Ionentheorie, sondern es ist für diese heilsame Wirkung eine andere Erklärung als die bisher gegebene zu suchen.

So schreibt z. B. Stokvis das litholytische Vermögen mancher Mineralwässer der stärkeren Diurese und der weniger sauren Reaktion des Harns zu, die der Gebrauch dieser Wässer zur Folge hat. Diese stärkere Diurese verhindert die Abscheidung der Harnsäure und der Urate, „aber eine tatsächliche Auflösung von Steinen im Tierkörper oder von Tophi, welche sich in den Gelenken gebildet haben, kommt meiner Ansicht nach nicht zustande".

Ähnliches wie für die Kalium-, bzw. Lithiumsalze gilt nach His und Paul für die Anwendung des Piperazins und analoger Präparate, insofern man deren Wirkung auf Rechnung der Bildung leichtlöslicher harnsaurer Salze schreibt. Die Verbindungen, die das Piperazin in wässeriger Lösung mit der Harnsäure bildet, verhalten sich wie die harnsauren Salze.

---

[1]) Verhandlungen des Kongresses für innere Medizin 1886, 444; 1888, 327.

[2]) Zeitschr. f. klinische Medizin 13, 580 (1887). Zitat nach Separatabdruck.

[3]) Vgl. Paul, Pharmazeutische Zeitung 1900.

Vor längerer Zeit glaubte Rüdel[1]), im Harnstoff ein geeignetes Lösungsmittel für Harnsäure und Urate gefunden zu haben.

Seine Mitteilungen haben grosses Aufsehen erregt und zur Behandlung gichtischer Erscheinungen mit grösseren Mengen Harnstoff geführt.

His und Paul haben nun die diesbezüglichen Messungen Rüdels wiederholt, und dabei hat sich herausgestellt, dass der Harnstoff gar keinen Einfluss auf die Löslichkeit der Harnsäure, bzw. auf die Löslichkeit harnsaurer Salze ausübt, so dass die von vielen auf Grund der von Rüdel erhaltenen Resultate befolgte Harnstofftherapie jetzt der wissenschaftlichen Unterlage entbehrt[2]).

Auch wo es die Beurteilung des pharmakologischen (bzw. therapeutischen) Wertes bestimmter Brunnen(Mineral)wässer gilt, werden die physikalisch-chemischen Methoden in der Zukunft wahrscheinlich eine nicht unbedeutende Rolle spielen; man beachte indes, dass es sich hier um eine Anwendung jener Methoden handelt, der nur neben der chemischen Analyse dieser Wässer eine gewisse Bedeutung zukommen kann[3]).

Wie z. B. die Untersuchungen von Roth und Strauss[4]), Pfeiffer und Sommer[5]), Strauss[6]) dartun, steht die Wirkung verschiedener Mineralwässer auf die Resorption und Sekretion des Magens im nahen Zusammenhange mit dem osmotischen Drucke, den die in den betreffenden Wässern gelösten Salze ausüben.

Durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung aber ist es möglich, die Zahl der Molekeln + Ionen, die sich in einem bestimmten Volumen eines Wassers befinden, zu ermitteln, und diese Zahl ist ja für den osmotischen Druck der Lösung (wir können ja jedes Mineralwasser als eine solche betrachten) massgebend.

Durch Ermittlung der Leitfähigkeit ist überdies noch ein Mittel gegeben, die Anzahl freier Ionen kennen zu lernen, woraus sich dann, nach vorhergehender Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, die Anzahl ungespaltener Moleküle ergibt. Wir werden später dieses Verfahren, die osmotische Analyse, noch an einem bestimmten Falle auf physiologischem Gebiete näher erörtern.

---

[1]) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie **30**, 469 (1892).

[2]) Vgl. auch W. His, Therapie der Gegenwart. Oktober 1901. (Zitat nach Separatabdruck.)

[3]) Grünhut, Zeitschr. f. angewandte Chemie **15**, 643 (1902).

[4]) Zeitschr. f. klinische Medizin **37**, 144 (1899).

[5]) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie **43**, 93 (1899—1900).

[6]) Therapeutische Monatshefte **13**, 582 (1899).

Ehe wir das Gebiet der Pharmakologie verlassen, möchte ich in aller Kürze auf einige Punkte hinweisen, die für die Posologie (Dosiologie) von Wichtigkeit sind[1]).

In dem Arzneibuche für das Deutsche Reich[2]) findet man eine sog. Tabelle der Maximaldosen, die die grössten Gaben der Arzneimittel für einen erwachsenen Menschen angibt. „Der Apotheker darf eine Arznei zum innerlichen Gebrauche, welche eines der untenstehenden Mittel in grösserer als der hier bezeichneten Gabe enthält, nur dann abgeben, wenn die grössere Gabe durch ein Ausrufungszeichen (!) seitens des Arztes besonders hervorgehoben worden ist. Dies gilt auch für die Verordnung eines der genannten Mittel in der Form des Klystiers oder des Suppositoriums."

Eines der Prinzipien, die dieser Tabelle zugrunde liegen, ist, dass die therapeutische Wirkung der darin genannten Mittel ihrem Gewichte proportional wäre. Diese Annahme ist nun an sich gewiss nicht richtig[3]), ausserdem wissen wir aber, dass, ceteris paribus, die Wirkung einer gelösten Substanz in hohem Masse von dem Medium abhängt, in dem sie gelöst ist (vgl. Seite 23).

So fand z. B. Binnendijk[4]), dass die Wirkung des in Wasser gelösten Phenols bei Zusatz von 20—30% Glyzerin bei Hunden und Kaninchen auf die Hälfte bis ein Fünftel herabgesetzt wurde, sowohl bei innerem als auch bei äusserem Gebrauch. Gleiches beobachtete Hallopeau[5]) bei der Wirkung der Weinsäure. Auch die bereits früher besprochene Tatsache (vgl. Seite 187), dass nämlich ein Zusatz von Chlornatrium zu einer wässerigen Phenollösung deren desinfizierenden Wirkungswert ausserordentlich erhöht, während ein solcher Zusatz die gleiche Wirkung bei Sublimatlösungen in gewissen Fällen herabsetzt, zeigt sehr schlagend, welche grosse Bedeutung dem Medium zukommt. In allen diesen Fällen hat also eine Angabe der Maximaldose gar keinen Wert, und in der betreffenden Tabelle des Arzneibuches wird den Medien, in denen die verschiedenen Stoffe gelöst sind, gar nicht Rechnung getragen.

Eine eingehende Reform auf physikalisch-chemischer Grundlage ist auch auf diesem Gebiete zu erhoffen.

Bei unseren Betrachtungen über die Desinfektionslehre (vgl. Seite 182) haben wir bereits die

---

[1]) Vgl. Stokvis, Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde 1896, 105.

[2]) Editio IV, 431 (1900).

[3]) Vgl. Juckuff, Versuche zur Auffindung eines Dosierungsgesetzes, Leipzig 1895.

[4]) Congrès pérodique international des Sciences médicales, sixième session, Amsterdam II, 370 (1881). Vgl. auch Nobécourt, Bull. Soc. biol. 57, 460.

[5]) Nouv. remed. 1893, 91.

Giftwirkungen

verschiedener chemischer Agenzien auf Bakterien erörtert. Wir wollen uns jetzt mehr im allgemeinen mit derartigen Wirkungen beschäftigen.

Die ersten systematischen Untersuchungen auf diesem Gebiete gehen in das Jahr 1896 zurück, als Kahlenberg und True[1]), sowie Heald[2]), die Giftwirkung der verdünnten Lösungen verschiedener Salze, Basen und Säuren, auf den Pflanzenorganismus studierten und sie vom Standpunkte der elektrolytischen Dissoziationstheorie zu erklären versuchten.

Zu diesem Zwecke wurden 2—3 cm lange Keimlinge von Lupinus albus L., Pisum sativum, Zea Mais, bzw. Cucurbita Pepo in die betreffenden Lösungen gebracht und deren Konzentration bestimmt, bei der die Pflänzchen abzusterben begannen, bzw. sich noch weiter entwickelten.

So wurde z. B. bei den Versuchen mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gefunden, dass die Giftwirkung dieser Stoffe bei gleicher Verdünnung dieselbe war: befand sich in 3200 Litern der Lösung ein Grammäquivalent, so gingen die Pflanzen darin zugrunde, während sie in Lösungen, die ein Grammäquivalent pro 6400 Liter enthielten, am Leben blieben.

Da in den untersuchten Lösungen infolge der grossen Verdünnung der gelösten Stoffe ausschliesslich ihre Ionen vorhanden sind, also in den genannten Fällen Wasserstoff- und Chlorionen, Wasserstoff- und Bromionen, Wasserstoff- und NO_3'-Ionen, Wasserstoff- und SO_4''-Ionen, und die betreffenden Anionen (Cl', Br', NO_3', SO_4'') ungiftig sind, da die Natriumsalze der genannten Säuren in derselben Verdünnung keine Giftwirkung zeigen, so schliessen Kahlenberg und True, sowie Heald aus ihren Versuchen, dass die beobachtete Giftwirkung den Wasserstoffionen zuzuschreiben ist.

Obgleich nun diese Schlussfolgerung wohl prinzipiell richtig ist, hat Jacques Loeb doch einige wichtige Bedenken gegen die beschriebenen Versuche vorgebracht[3]), indem er darauf hinwies, dass die Grenze der Giftwirkung nicht scharf genug bestimmt worden ist.

Nehmen wir an, jemand behaupte, die betreffenden Säuren, die bei einer Verdünnung von 1 Grammäquivalent in 3200 Litern wohl giftig

---

[1]) Botanical Gazette **22**, 81 (1896). Vgl. auch True und Hunkle, Über die Wirkung der Phenole auf Lupinus albus, Botanisches Zentralblatt **76**, 289, 321, 361, 391 (1898).

[2]) Botanical Gazette **22**, 125 (1896). Vgl. auch Stevens, ibid. **26**, 377 (1898) und Guéguen, Bull. Soc. mycol. de France **15**, 138 (1899).

[3]) Pflügers Archiv **69**, 1 (1897).

sind, indes bei einer Konzentration von 1 Grammäquivalent in 6400 Litern keine Giftwirkung besitzen, wirkten nicht nach der Konzentration der Wasserstoffionen, sondern nach dem Prozentgehalt an Säure, so liesse sich dieser Einwand aus den Zahlen von Kahlenberg und True oder Heald nicht widerlegen. Hierzu kommt noch, dass sich der Zeitpunkt, zu dem das Wachstum der Keimlinge aufhört, nicht so scharf bestimmen lässt, besonders aber dann, wenn die Versuche über Nacht fortgesetzt werden[1]).

Jacques Loeb hat nun seinerseits die physiologische Wirkung der Ionen verschiedenartiger Elektrotyte studiert[2]) und wählte dazu eine Reaktion, die ihn in den Stand setzte, den betreffenden Wirkungsgrad genau zu ermitteln: die Zunahme des Wassergehalts des Musculus gastrocnemius des Frosches.

Loeb hatte nämlich beobachtet, dass dieser Muskel in einer 0·12-normalen Chlornatriumlösung (= 0·7 %) unverändert bleibt, während durch Zusatz einer Spur Säure oder Base zu dieser Lösung sein Gewicht (infolge Wasseraufnahme) zunimmt.

Es ergab sich, dass in $^1/_{10}$-norm. Chlornatriumlösungen, die 1 Grammäquivalent HNO_3, HCl oder H_2SO_4 pro 210 Liter enthielten, der Muskel folgende Gewichtszunahmen aufwies, nachdem er jedesmal während einer Stunde in der betreffenden Lösung eingetaucht gewesen war.

	I	II	III	IV	V	Mittel
HNO_3	8·6 %	7·6 %	7·3 %	7·6 %	8 %	7·8 %
HCl	8·2	7·8	7·6	7·6	7·6	7·7
H_2SO_4	8·4	6·7	7·9	7·9	9·6	8·1

Wir ersehen aus dieser Tabelle, dass Lösungen der genannten Säuren, die dieselbe Anzahl Grammäquivalente in demselben Volumen enthalten, dieselbe physiologische Wirkung ausüben.

Gilt es nun zu untersuchen, inwiefern diese Wirkung den Wasserstoffionen zuzuschreiben ist, so haben wir zu ermitteln, wieviel der vor-

---

[1]) Vergleicht man die von Kahlenberg und True, sowie von Heald gefundenen Grenzen mit den früher in Nägelis Versuchen (vgl. Seite 33) kennen gelernten, so liegen solch bedeutende Unterschiede vor, dass dieselben wohl schwerlich auf die grössere Empfindlichkeit der benutzten Versuchsobjekte (Spirogyrenzellen) zurückgeführt werden können. Eine Nachprüfung der obwaltenden Verhältnisse erscheint deshalb sehr erwünscht; vgl. auch die Untersuchungen auf diesem Gebiete von Ch. Richet, Arch. de Physiologie [2] **10**, 145 u. 366 (1882); Fischer, Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankheiten **25**, 102 (1897); Coupin, Compt. rend. **130**, 791, 864 (1900); Devaux, ibid. **132**, 717 (1901); **133**, 58 (1901).

[2]) Pflügers Archiv **69**, 1 (1897); **71**, 457 (1898).

handenen Säuremolekeln in ihre Ionen zerfallen sind. Durch Leitfähigkeitsbestimmungen (vgl. Seite 159ff.) wurde der Dissoziationsgrad der Säuren in der angewandten Verdünnung bestimmt, wobei sich ergab, dass für:

HNO_3 (25°) $\alpha = 0{\cdot}96$
HCl (25°) $\alpha = 0{\cdot}95$
H_2SO_4 (18°) $\alpha = 0{\cdot}8$ [1])

betrug. Im Falle der Salpetersäure sind also 95% der vorhandenen Salpetersäuremolekeln in ihre Ionen zerfallen, während nur 5% als undissoziierte Molekeln in der Lösung vorhanden sind. Wir dürfen also schliessen, dass die Wirkung der Salpetersäure in der benutzten Verdünnung der Hauptsache nach eine Ionenwirkung ist. Gleichartige Überlegungen, wie wir sie bereits auf Seite 188 angestellt haben, führen nun zu dem Schluss, dass es die Wasserstoffionen sind, die die beschriebene physiologische Wirkung, Wasseraufnahme des Muskels, hervorbringen.

Lösungen der sauern Salze $KHSO_4$ und $NaHSO_4$ zeigten eine ebensolche Wirkung dem Musc. gastrocnemius gegenüber; die physiologische Wirkung ist auch hier die gleiche, wenn im gleichen Volumen Lösung dieselbe Anzahl Wasserstoffionen vorhanden ist.

Auch in Lösungen von Basen wurden von Loeb diese Erscheinungen beobachtet, und es gelang ihm nachzuweisen, dass es in diesem Falle die Hydroxylionen sind, die die Wasseraufnahme des Muskels herbeiführen.

Zur Erklärung der beobachteten Wasseraufnahme des Muskels unter der Einwirkung von Wasserstoff-, bzw. Hydroxylionen macht Loeb die Annahme, dass die Wasserstoff(bzw. Hydroxyl)ionen, die in den Muskel eindringen, eine Spaltung der dort vorhandenen Eiweissstoffe hervorrufen. Da infolgedessen aus grösseren Molekeln mehrere kleinere entstehen, nimmt der osmotische Druck in der Flüssigkeit, die sich im Muskel befindet, zu, und der Umgebung (d. h. der Lösung, die den Muskel umspült) wird dementsprechend Wasser entzogen; dieses Wasser dringt in den Muskel ein und bedingt die beobachtete Gewichtszunahme.

Sehr bemerkenswert ist nun die Tatsache, dass bei der Wasseraufnahme des Musc. gastrocnemius, Essigsäure, Milchsäure und Äpfelsäure stärker wirken, als der Konzentration ihrer Wasserstoffionen entspricht[2]).

---

[1]) Diese Zahl ist unsicher.

[2]) Vgl. auch Cameron und Breazeale, Journ. physic. Chemistry 8, 1 und 131 (1904). Senter, Zeitschr. f. physik. Chemie 51, 679 (1905). True und Gies, Bull. Jorrey Bot. Club 30, 390 (1903). Th. Bokorny, Pflügers Archiv 108, 216 und 110, 174 (1905). E. Verschaffelt, Versl. kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, Natuurkund. Afdeeling 12, [2] 855 (1904).

Eine Erklärung für diese auffällige Tatsache steht noch aus.

Zum Schlusse möchte ich noch einiges über Maillards[1]) Studien auf diesem Gebiete mitteilen, da sie die Sachlage der ganzen Frage zurzeit am besten zu beurteilen gestatten, und man aus seinen Untersuchungen ersehen kann, welcher Weg wohl am sichersten zum Ziele führen wird.

Nach Maillard haftet sämtlichen bisher angeführten Versuchen der Fehler an, dass die osmotischen Erscheinungen, die dabei eine Rolle spielen, unberücksichtigt geblieben sind.

Betrachten wir die nachstehende Tabelle näher, die den Messungen Paul und Krönigs (vgl. Seite 184) über die desinfizierende Wirkung von Sublimatlösungen entnommen ist, so ergibt sich, dass der Einfluss des Chlornatriumzusatzes auf die Giftwirkung des Sublimats, in der ersten Kolumne sehr deutlich zutage tritt, in der zweiten bedeutend abgeschwächt ist.

	Verdünnung 16 Liter Zeit 12 Minuten	Verdünnung 256 Liter Zeit 30 Minuten
$HgCl_2$	0 Kolonien	10 Kolonien
$HgCl_2 + 2\,NaCl$	3 „	13 „
$HgCl_2 + 10\,NaCl$	469 „	16 „

Nun ist aber in den Versuchen, auf die sich die zweite Kolumne bezieht, nicht nur die Konzentration des Sublimats eine geringere als in der ersten Versuchsreihe, sondern die Zeit, während der die betreffenden Lösungen eingewirkt haben, ist eine viel grössere. Es ist also möglich, dass die Giftwirkung sowohl eine Funktion der Konzentration des Sublimats, wie der Zeit der Einwirkung ist.

Ist letztere nicht lang genug gewesen, so können die Sublimatmolekeln (bzw. die Quecksilberionen) nicht in das Innere des tierischen (bzw. pflanzlichen) Organismus hineindiffundieren und somit auch nicht ihre Giftwirkung dort äussern. Eine richtige Beurteilung dieser Wirkung kann also erst dann stattfinden, wenn man den zu untersuchenden Stoffen Zeit lässt, durch Diffusion in den Organismus einzudringen, und ihre Giftwirkung erst dann misst, wenn osmotisches Gleichgewicht eingetreten ist.

Paul hatte bereits vermutet, dass auch die Diffusionsgeschwindigkeit bei der desinfizierenden Wirkung verschiedener chemischer Agenzien eine Rolle spielt, denn auf seine Veranlassung hatte Eckardt[2]) die

[1]) Bulletin de la Soc. chimique de Paris **21**, 26 (1899); Compt. rend. de la Soc. de Biologie, 4. Janvier 1899; Journal de Physiologie et de Pathologie générale **1**, 651 (1899). Siehe auch Guéguen, Bulletin Soc. mycolog. de France **14**, 201 (1898); **15**, 15 (1899). Trabut, Bulletin Soc. botan. de France **42**, 33 (1895). J. F. Clark, Journal of physical Chemistry **5**, 289 (1901).

[2]) Über die Diffusion und ihre Beziehung zur Giftwirkung, Inauguraldissertation, Leipzig 1898.

Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Desinfektionsmittel untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass zwischen dieser Geschwindigkeit und der Giftwirkung, die sie gewissen Bakterien gegenüber zeigen, ein gewisser Parallelismus besteht[1]).

Maillards Untersuchungen fussen auf diesen Betrachtungen und haben den Zweck, die Giftwirkung des Kupfersulfats für Penicillium glaucum kennen zu lernen.

Die Kulturen des Pilzes wurden in Glaskolben gebracht, die sich in einem Thermostaten von 18° (Temperaturschwankung etwa 1°) befanden.

Es wurden verschieden konzentrierte Kupfersulfatlösungen eingetragen, denen die nötigen Nährstoffe zugesetzt waren. Die Entwicklung der Pilze fand während etwa fünf Wochen statt, in welcher Zeit das osmotische Gleichgewicht zwischen den Flüssigkeiten innerhalb und ausserhalb der organischen Zellen sich einstellte.

Sodann wurden die Flocken, die sich in der Flüssigkeit gebildet hatten, durch Filtration von derselben getrennt, getrocknet und gewogen. Die nachstehende Tabelle zeigt, wie das Gewicht der Kulturen mit der Konzentration der Kupferionen, die sich aus der Leitfähigkeit der betreffenden Lösungen bestimmen lässt, zusammenhängt.

Anzahl Grammionen Kupfer	Gewicht der Kulturen
0·0803	0·0166
0·0647	0·0442
0·0554	0·0505
0·0329	0·0649

Je nachdem in demselben Volumen die Zahl der Kupferionen grösser ist, ist das Gewicht der Kulturen ein geringeres, d. h. in demselben Masse steigt die Giftwirkung der betreffenden Lösung.

Wurde in einer bestimmten Lösung der Dissoziationsgrad des vorhandenen Kupfersulfats durch Zusatz eines Salzes mit gleichwertigem Ion [z. B. $(NH_4)_2SO_4$ oder Na_2SO_4] zurückgedrängt, so trat eine Herabsetzung der Giftigkeit der Kupfersulfatlösung ein, ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme, dass die Giftwirkung dieser Lösung der Gegenwart freier Kupferionen zuzuschreiben ist.

Wie verwickelt die Verhältnisse hier liegen, und wie wenig man vorläufig schon sagen kann, dass die Theorie der elektrolytischen Disso-

---

[1]) Auch in den Untersuchungen von Kahlenberg und Austin über die Wirkung der Natriumsalze auf Lupinus albus, Journal of physical Chemistry 4, 553 (1900), sowie in denjenigen von Kahlenberg und Mehl, ibid. 5, 113 (1901) ist die Rolle der Diffusion nicht in Betracht gezogen worden.

ziation zur Erklärung derselben ausreiche, zeigt wohl die Tatsache, dass nach den interessanten Studien von J. F. Clark die Giftwirkung vieler Säuren manchen Pflanzenorganismen gegenüber herabgesetzt wird, wenn ihre Dissoziation zunimmt[1]).

Dreser hat in letzter Zeit versucht, die Beeinflussung eines einfachen Lebensvorganges durch einen Arzneistoff mathematisch zu formulieren[2]), doch können wir hier nicht näher auf seine interessanten Erörterungen eingehen.

---

[1]) Journal of physical Chemistry **3**, 263 (1899). Botanic. Gazette **28**, 289, 378 (1899), wo sich auch Literaturangabe befindet. Vgl. auch True, ibid. **26**, 407 (1898). American Journal of Science [4] **9**, 183 (1900). True und Oglevee, Botanic. Gazette **39**, 1 (1905). Fred. Loew, Science **18**, 305 (1903). Wakelin Barrat, Zeitschr. f. allgem. Physiologie **4**, 438 (1904).

[2]) Archives internat. de Pharmacodynamie et de Thérapie **15**, 365 (1905), 437. Auch Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 739 (1905).

Vierzehnter Vortrag.

Anwendungen (Fortsetzung).

Wir wollen uns nunmehr einigen Anwendungen

C. auf physiologischem Gebiete

zuwenden.

Die in physiologischer Beziehung so wichtige Frage, inwiefern Eiweissstoffe, wie Albumose und Antipepton, von Salzsäure, Natron oder Chlornatrium gebunden werden, ist ausser von O. Cohnheim[1]) auch von Bugarszky und Liebermann[2]) eingehend studiert worden, und zwar u. a. durch Anwendung des Verfahrens der Gefrierpunktsbestimmung.

Wird Salzsäure in Wasser gelöst, so liegt der Gefrierpunkt dieser Lösung tiefer als der des reinen Wassers. Setzen wir der Lösung etwas Albumose zu, so wird sich, falls die Salzsäure als solche neben der Albumose bestehen bleibt, der Gefrierpunkt nur wenig ändern. Wohl steigt infolge dieses Zusatzes die Anzahl gelöster Molekeln in einem bestimmten Volumen der Lösung, da aber das Molekulargewicht der Eiweissstoffe ein ungeheuer grosses ist, wird ein Zusatz von einigen Grammen Albumose die Zahl gelöster Molekeln nur unwesentlich erhöhen, somit den Gefrierpunkt der Lösung nur äusserst wenig herabsetzen.

Wird aber die Salzsäure von der Albumose ganz oder teilweise gebunden, so wird der Zusatz dieses Eiweissstoffes eine Verminderung der Anzahl Salzsäuremolekeln (bzw. Ionen) herbeiführen, und dementsprechend wird sich der Gefrierpunkt der ursprünglichen Salzsäurelösungen erhöhen, da ja nach dem Zusetzen der Albumose weniger Molekeln (bzw. Ionen) in einem bestimmten Volumen der Lösung vorhanden sind, als vorher.

Indem man also vor und nach dem betreffenden Zusatz den Gefrierpunkt der Lösung mittels des Beckmannschen Apparates bestimmt, hat man hierin ein Mittel zur Beantwortung der gestellten Frage.

Bugarszky und Liebermann ermittelten nun in erster Linie den Gefrierpunkt wässeriger Albumoselösungen verschiedenen Gehalts. Die nachstehende Tabelle enthält die Resultate dieser Messungen: unter g

---

[1]) Vgl. Seite 22.

[2]) Pflügers Archiv 72, 51 (1898).

ist die Anzahl Gramme Albumose angegeben, die in 100 g Wasser gelöst sind, unter a die Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen[1]).

Albumose in Wasser.

g	0·25	0·50	1	2	4	8
a	0·004	0·008	0·013	0·020	0·033	0·060

Sodann wurde die Gefrierpunktserniedrigung einer 0·05-norm. wässerigen Salzsäurelösung gemessen, die also 0·05 . 36·5 g HCl = 1·825 g HCl pro Liter enthielt, und der nach und nach steigende Mengen Albumose zugesetzt wurden. In nachstehender Tabelle findet man unter g die Anzahl Gramme Albumose, die pro 100 g Wasser vorhanden sind, unter Δ die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung; unter D ist die Gefrierpunktserniedrigung eingetragen, die die betreffende Lösung besitzen würde, wenn die ursprünglich in der Lösung vorhandene Anzahl von Molekeln und Ionen um so viel zugenommen hatte, wie die Anzahl zugesetzter Molekeln Albumose beträgt. D ist somit gleich der Gefrierpunktserniedrigung der reinen Salzsäurelösung (0·186°) + der Gefrierpunktserniedrigung (a), die die zugesetzte Albumose nach der vorangehenden Tabelle hervorruft.

Albumose + 0·05-norm. HCl.

g	Δ	D = 0·186 + a
0	0·186	0·186
0·25	0·184	0·190
0·50	0·178	0·194
1·00	0·167	0·199
2·00	0·148	0·206
4·00	0·116	0·219
8·00	0·156	0·246

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass bei zunehmendem Albumosezusatz der Gefrierpunkt der betreffenden Lösung fortwährend ansteigt. Es verschwinden also Molekeln (Ionen) aus der Lösung, d. h. es bilden sich aus der Salzsäure und der Albumose komplexe Molekeln.

Sobald wir aber 4 g Albumose zu der vorhandenen Menge Salzsäure hinzugesetzt haben, fällt der Gefrierpunkt bei weiterem Albumosezusatz, und zwar proportional der zugesetzten Menge Albumose. Es liefern ja

[1]) Da Albumose ein Nichtelektrolyt ist, müsste man eigentlich erwarten, dass ihre wässerige Lösung sich in osmotischer Hinsicht wie eine Rohrzuckerlösung verhält, d. h., dass die Gefrierpunktserniedrigung der Konzentration der gelösten Albumose proportional wäre. Dass dem nicht so ist, wie die Tabelle zeigt, ist dahin zu deuten, dass es sehr schwierig ist, der Albumose die darin gelösten Salze zu entziehen, und diese bedingen die auftretenden Abweichungen des Gefrierpunkts.

nach der ersten Tabelle 4 g Albumose eine Erniedrigung des Gefrierpunktes von 0·033°, während wir aus der letzten Tabelle ersehen, dass 4 g Albumose den Gefrierpunkt der Lösung, die bereits 4 g Albumose enthält, um (0·156 — 0·116 =) 0·040° herabsetzt, d. i. also innerhalb der Fehler der Messungen eine Erniedrigung, die der zugesetzten Anzahl Molekeln Albumose proportional ist.

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung führt also zu demselben Resultat wie die Inversionsmethode, deren Resultat wir früher besprochen haben (vgl. Seite 21): Salzsäure wird von Albumose gebunden.

Bugarszky und Liebermann haben ihre Versuche nun auch auf das Bindungsvermögen der Albumose für Natron und Chlornatrium ausgedehnt. Albumin und Pepsin verhalten sich in jeder Beziehung wie Albumose. Dass das Chlornatrium jedoch nicht gebunden wird, zeigen die folgenden Tabellen.

Albumin in Wasser.

g	0·2	0·4	0·8	1·6	3·2	6·4
a	0·002	0·004	0·006	0·009	0·015	0·022

Albumin + 0·05-norm. NaCl.

g	Δ	D = 0·183 + a
0	0·183	0·183
0·4	0·186	0·187
0·8	0·191	0·189
1·6	0·194	0·192
3·2	0·199	0·198
6·4	0·203	0·205

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, ist die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung Δ innerhalb der Fehlergrenzen stets gleich der Gefrierpunktserniedrigung (D), die die Lösungen aufweisen müssten, wenn die vorhandenen NaCl-Molekeln (+ Ionen) unverändert neben den zugesetzten Albuminmolekeln bestehen blieben.

In ähnlicher Weise wurde gefunden, dass NaOH von den genannten Eiweissstoffen gebunden wird[1]).

Sowohl die früher (Seite 20) beschriebenen Versuche von Cohnheim wie die soeben erörterten von Bugarszky und Liebermann sind an totem Proteïd angestellt worden.

Wakelin Barratt[2]) hat nun mittels Leitfähigkeitsbestimmungen nachgewiesen, dass auch lebendes Protoplasma imstande ist, sich mit Säuren, bzw. Basen zu vereinigen.

[1]) Über Untersuchung desselben Problems mittels Leitfähigkeitsbestimmungen vgl. Sjöqvist, Skandinavisches Archiv für Physiologie 5, 277 (1895).

[2]) Zeitschr. f. allg. Physiol. 4, 438 (1904). Proceed. Roy. Soc. of London 74, 100 (1904).

Er brachte die zu untersuchenden lebenden Paramäcien in die betreffenden Säure- (bzw. Base)lösungen und ermittelte die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit derselben, die infolge der Bindung der Säuren (der Basen) durch die Paramäcien eintrat. Es stellte sich dabei heraus, dass sowohl Säuren wie Basen sich mit dem lebenden Protoplasma zu vereinigen vermögen, wenn auch nur in geringen Mengen.

Der Geschmack verdünnter Lösungen

ist ein Thema, das vom physiko-chemischen Standpunkte aus mehrfach untersucht worden ist, und da es sich dabei um ein sehr schwierig zu erforschendes Gebiet handelt, auf dem unsere Kenntnisse noch sehr dürftig sind, möchte ich gerade deshalb Ihre Aufmerksamkeit darauf lenken; mehr als irgendwo anders ist hier das Zusammenwirken des physikalischen Chemikers und des Physiologen erwünscht[1]).

Bereits 1887 wurde von Bailey[2]) beobachtet, dass äquimolekulare Lösungen von Essigsäure und Salzsäure nicht gleichstark sauer schmecken, sondern dass die Salzsäurelösung einen intensiveren Eindruck auf der Zunge hinterlässt, als die Essigsäurelösung.

Später wurde von Kahlenberg[3]) die Frage behandelt, inwiefern der Geschmack verdünnter Lösungen mit der elektrolytischen Dissoziation der darin gelösten Stoffe zusammenhängt.

Stellen wir uns auf den Standpunkt der Dissoziationstheorie, so müssen wir sagen, dass die Eigenschaften einer sehr verdünnten Lösung eines Elektrolyten von der Summe der Eigenschaften der Ionen in derselben bedingt werden, denn in einer derartigen Lösung ist ja die gelöste Substanz vollständig in ihre Ionen zerfallen.

Betrachten wir z. B. sehr verdünnte Lösungen von Chlornatrium, bzw. von Salzsäure, die äquivalente Mengen NaCl, bzw. HCl, enthalten, so ist, da die gelösten Elektrolyte völlig dissoziiert sind, die Konzentration der Chlorionen in beiden Lösungen dieselbe; der Unterschied zwischen den beiden Lösungen besteht darin, dass die eine Natriumionen, die andere hingegen Wasserstoffionen enthält. Der Unterschied im Geschmack (im allgemeinen in den Eigenschaften) der Lösungen ist somit auf den Unterschied zwischen den Eigenschaften der Natrium- und Wasserstoffionen zurückzuführen.

[1]) Vgl. Zwaardemaker, Ergebnisse der Physiologie 2, 2. Abt. 699 (1903), wo sich ausführliche Literaturangabe befindet.

[2]) Proceedings Kansas Academy of Sciences 11, 10 (1887). Vgl. auch Corin, Archives de Biologie 8, 121 (1888).

[3]) Vgl. Bulletin of the University of Wisconsin Nr. 25, Science Series Vol. 2. Nr. 1, 1 (1898); aber auch Phil. Magazine [6] 9, 214 (1905).

Nun besitzt eine Salzsäurelösung noch einen ausgeprägt sauern Geschmack bei einer Verdünnung, bei der eine Chlornatriumlösung, die eine äquivalente Menge Chlornatrium enthält, ganz geschmacklos ist. Hieraus ergibt sich, dass der Geschmack solch einer verdünnten Salzsäurelösung den Wasserstoffionen zuzuschreiben ist, die darin vorhanden sind. Da nun die verdünnte Salzsäurelösung einen sauern Geschmack besitzt, müssen wir schliessen, dass die Wasserstoffionen sauer schmecken.

Kahlenberg fand z. B., dass Chlorwasserstofflösungen, die $^1/_{200}$-norm., $^1/_{400}$-norm., $^1/_{800}$-norm. waren, sauer schmeckten, während bei weiterer Verdünnung der saure Geschmack verschwand. Chlornatriumlösungen waren in der Verdünnung von $^1/_{800}$-norm. vollkommen geschmacklos.

Arbeitet man mit Lösungen von Elektrolyten, die nicht vollständig dissoziiert sind, so ist überdies die Frage zu beantworten, inwiefern sich nicht bloss die vorhandenen Ionen, sondern auch die undissoziierten Molekeln an dem Geschmack der Lösung beteiligen.

Das allgemeine Resultat von Kahlenbergs Untersuchungen lässt sich dahin aussprechen, dass sich die wässerigen Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure in $^1/_{800}$-norm. Lösung durch den Geschmack gerade noch von reinem, destilliertem Wasser unterscheiden lassen. Diese Tatsache ist im Lichte der Dissoziationstheorie leicht verständlich, wenn wir überlegen, dass diese Lösungen, da sie gleich stark dissoziiert sind, in gleichen Volumina dieselbe Anzahl Wasserstoffionen (die den sauern Geschmack verursachen) enthalten.

Inbetreff der Essigsäure beobachteten sowohl Kahlenberg[1]), wie auch Richards[2]) einige Tatsachen, die sich nicht so einfach erklären lassen. Es stellte sich nämlich heraus, dass eine Lösung dieser Säure, die $^1/_{200}$-norm. war, gerade noch sauern Geschmack besitzt. Nun ist eine derartige Lösung zu etwa 6% dissoziiert, also ist die Konzentration der Wasserstoffionen in derselben $0{\cdot}06 \,.\, ^1/_{200}$-norm. $= {}^6/_{20\,000}$-norm.

Wir haben aber oben gesehen, dass Wasserstoffionen nur bis zu einer Konzentration von $^1/_{800}$-norm. einen sauern Geschmack hervorrufen, und es wäre demnach zu schliessen, dass die betreffende Essigsäurelösung, deren Wasserstoffionenkonzentration nur $^6/_{20000}$-norm. beträgt, geschmacklos sein müsste.

Diese Messungen sind später von Kahlenberg[3]) gelegentlich einer Untersuchung über den Zusammenhang zwischen dem Geschmack saurer Salze und deren Dissoziationsgrad bestätigt worden.

[1]) Loc. cit.

[2]) American chemical Journal **20**, 121 (1898); siehe auch Kastle, ibid. 466.

[3]) Journal of physical Chemistry **4**, 33 und 533 (1900).

Zur Erklärung der beschriebenen Tatsachen sind von Richards[1]), Ostwald[2]) und Noyes[3]) Hypothesen herangezogen worden, deren Prüfung an einem ausgedehnteren Versuchsmaterial indes aussteht.

Dass bei der Wirkung von Lösungen oder reinen Stoffen auf den Geschmackssinn noch manche unbekannte Faktoren mit im Spiel sind, beweist wohl die Tatsache, dass viele Beobachtungen Kahlenbergs im Widerspruch stehen mit denen von Höber nnd Kiesow[4]), die, zum Teil wenigstens, dieselben Stoffe untersucht haben. Da diese Autoren aus ihren Versuchen an Salzlösungen den Schluss ziehen, dass sich der Geschmack eines jeden Salzes additiv zusammensetzt aus dem Geschmack seiner Ionen, vielleicht auch seiner elektrisch neutralen Moleküle, so erscheint es fraglich, ob auf diesem Gebiete weitere Erfolge zu erzielen sind ohne Heranziehung der Lehren der psychischen Hemmung, d. i. der allgemein gültigen Tatsache, dass ein Bewusstseinsinhalt durch das gleichzeitige Gegebensein eines anderen Bewusstseinsinhaltes einen Intensitätsverlust erleidet, also entweder geschwächt oder vollständig aus dem Bewusstsein verdrängt wird[5]).

Der osmotische Druck tierischer Flüssigkeiten.

Welche hervorragende Bedeutung den osmotischen Erscheinungen im Stoffwechsel des tierischen (und pflanzlichen) Organismus zukommt, dürfte Ihnen allen bekannt sein. Die physikalisch-chemischen Lehren, die Ihnen in unseren vorhergehenden Vorträgen bekannt geworden sind, sind denn auch bald herangezogen worden zur Beleuchtung mancher sich im lebenden Organismus abspielender Vorgänge. Auch hier können wir nur einige typische Beispiele aus dem täglich wachsenden Material herausgreifen[6]).

Es wurde bereits früher darauf hingewiesen, dass die Wirkungen, die verschiedene Stoffe aufeinander ausüben, nur dann unter sich vergleichbar sind, wenn man die Anzahl Mole derselben ins Auge fasst, die miteinander in Wechselwirkung treten. Gleiches gilt natürlicherweise von den Vorgängen im lebenden Organismus. Die Angaben der Konzen-

[1]) Journal of physical Chemistry 4, 207 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 174 (1899).

[3]) Journal of the American chemical Society (Review of American chemical Research) 22, 73 (1900).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 601 (1898).

[5]) Für Einzelheiten über die psychische Hemmung sei auf die Untersuchungen von Heymans über psychische Hemmung, Zeitschr. f. Psychologie und Physiologie der Sinnesorgane 21, 321 (1899) hingewiesen.

[6]) Vgl. z. B. Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften. Wiesbaden 1902—1904.

tration dieser Stoffe in Prozenten, wie sie heute noch vielfach in der Physiologie im Gebrauch ist, gibt niemals vergleichbare Resultate. Verschiedene Beispiele haben wir bereits kennen gelernt. Ich erinnere Sie an die Untersuchungen von Hamburger, Massart, Dreser, Paul und Krönig und füge noch hinzu, dass von Limbeck[1]), als er untersuchte, wie stark die Lösungen verschiedener Salze sein müssten, damit sie Diurese hervorrufen, feststellen konnte, dass die betreffenden Lösungen isotonisch sein müssen. Dieses Resultat ist eine grosse Stütze für die Auffassung, dass die Zellen, die den Harn abscheiden, infolge einer Änderung des osmotischen Druckes des Blutes gereizt werden, und dass isotonische Salzlösungen Reize von gleicher Intensität erzeugen.

Während die chemische Analyse in mancher Hinsicht wichtige Aufschlüsse über die Zusammensetzung physiologischer Flüssigkeiten geben kann, ist sie doch nicht imstande, über das osmotische Verhalten solcher Lösungen Näheres auszusagen. Dies leuchtet ein, wenn wir überlegen, dass der osmotische Druck einer Lösung von der Zahl der vorhandenen Moleküle + Ionen abhängt, und wir diese Zahl durch chemische Analyse nicht finden können. Werden nämlich die organischen Stoffe, die in physiologischen Flüssigkeiten sind, verascht, so entstehen daraus bekanntlich durch Oxydation anorganische Säuren, bzw. Salze; wenn wir diese dann später zu einem gleichen Volumen auflösen wie die ursprünglich der Analyse unterworfene Flüssigkeit, so erzeugen sie in dieser neuen Lösung einen ganz anderen osmotischen Druck als die Stoffe, aus denen sie entstanden sind. So liefern z. B. ursprünglich vorhandene Eiweissstoffe, die infolge ihres hohen Molekulargewichtes einen verschwindend kleinen osmotischen Druck ausüben, bei der Veraschung gewisse anorganische Bestandteile, die infolge ihrer elektrolytischen Dissoziation in wässeriger Lösung einen bedeutenden osmotischen Druck aufweisen können.

Wollen wir also über das osmotische Verhalten derartiger Flüssigkeiten Näheres wissen, so müssen wir ihren osmotischen Druck in irgend einer Weise messen, die diesen Druck vollständig unverändert erhält.

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung kann uns nun direkt zu diesem Ziele führen, und so sehen wir denn auch, dass dieses Verfahren von vielen Physiologen verwendet worden ist in Fällen, wo es sich um das Studium des osmotischen Gleichgewichts in seinem Einfluss auf den Stoffwechsel des tierischen Organismus handelt.

Zur allgemeinen Übersicht gebe ich hier eine Tabelle der Gefrierpunktserniedrigung einiger physiologisch wichtiger Flüssigkeiten; diese

[1]) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie 25, 69 (1889).

Gefrierpunkt (Grade Celsius unter Null) des Blutserums[1]).

Beobachter	Mensch	Rind	Kalb	Schaf	Pferd	Schwein	Huhn	Hund	Katze	Kaninchen
Korányi[2])	0·56									
Grijns[3])	0·528—0·533				0·549		0·617—0·624			
Köppe[4])	0·508—0·636									
Kossler[5])	0·54—0·58									
Kümmel[6])	0·55—0·58									
Hamburger[7])	0·56	0·600			0·582	0 623		0·602		0·579
Winter[8])	0·56	0·55	0·55		0·550—0·565	0·55	0·613	0·565		0·57
Róth[9])		0·56—0·59	0·56—0·60	0·56—0·55						
Dreser[10])	0·56	0·58—0·59								
Brand[11])		0·58—0·60								
Bugarszky und *Tangl*[12])					0·527—0·532	0·588—0·613		0·570—0·605	0·601—0·633	
Krönig und *Fueth*[13])	0·520 (Blut v. Kreissenden u. Neugeb.)									
Hedin[14])		0·575—0·609								
Heidenhain[15])								0·583—0·642		
Höber[16])								0·57—0·63		0·61—0·63

[1]) Für ausführliche Angaben sei auf die entsprechenden Tabellen in Hamburgers „Osmotischer Druck und Ionenlehre", Wiesbaden 1902—1904, Bd. 1, Seite 455 ff. verwiesen, sowie auf die Vorträge von Schroeder, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 649 (1904) und Dreser, ibid. **10**, 656 (1904), wo sich auch Literaturangabe befindet.

[2]) Zentralblatt f. Physiologie **8**, 503 (1894). Zeitschr. f. klinische Medizin **33**, 1 (1897); **34**, 1 (1898).

[3]) Pflügers Archiv **63**, 86 (1896). [4]) Physik. Chemie in der Medizin, Wien 1900, Seite 92.

[5]) Zentralblatt f. innere Medizin **18**, 657, 689, 721, 753 (1897). [6]) La semaine médicale 1900, 142.

[7]) Zentralblatt f. Physiologie **7**, 758 (1894); **11**, 217 (1897).

[8]) Archives de Physiologie normale et de Pathologie [5] **8**, 114 (1896).

[9]) Virchows Archiv **154**, 466 (1898). [10]) Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmakologie **29**, 303 (1892).

[11]) Dissertation, Amsterdam 1901. [12]) Zentralblatt f. Physiologie 1897, Nr. 9.

[13]) Monatsschrift f. Geburtshilfe und Gynäkologie **13**, 177 (1901). Zitat nach einem Separatabdruck.

[14]) Skandinavisches Archiv f. Physiologie **5**, 385 (1895).

[15]) Pflügers Archiv **56**, 600 (1894). [16]) Ibid. **70**, 629 (1898).

Gefrierpunktserniedrigung ist also ein Mass für den osmotischen Druck der betreffenden Flüssigkeiten.

Zu dieser Tabelle ist noch zu bemerken, dass nach Hamburgers[1]) Versuchen der Gefrierpunkt des defibrinierten Blutes derselbe ist, wie der des Serums, mit andern Worten, dass die Gegenwart der Blutkörperchen keinen Einfluss auf den Gefrierpunkt ausübt. Dieses Resultat ist einleuchtend, wenn man sich überlegt, dass Eiweissstoffe infolge ihres hohen Molekulargewichts einen verschwindend geringen osmotischen Druck ausüben und daher (praktisch) keinen Beitrag zur Gefrierpunktserniedrigung des Blutes liefern.

Ausserdem ist es aber für die Versuchstechnik derartiger Bestimmungen wichtig, dass Hamburger gleichfalls nachweisen konnte, dass der Gefrierpunkt des Blutes sich während der Verblutung nicht ändert[2]).

Während Köppe angibt, dass die Gefrierpunktserniedrigung des Serums von geronnenem und defibriniertem Blute gleich 0·570 ist, findet er die Gefrierpunktserniedrigung des Blutkörperchenbreies gleich 0·535. Nun haben aber die sehr sorgfältigen Messungen von Krönig und Fueth[3]) gezeigt, dass dieser Unterschied tatsächlich nicht vorliegt, dass im Gegenteil der Gefrierpunkt des Blutplasmas, bzw. des Blutserums und des Blutkörperchenbreies derselbe ist. Dieses Ergebnis ist leicht verständlich, wenn man sich überlegt, dass bei der innigen Mischung der Blutkörperchen mit dem Serum ein Ausgleich des osmotischen Druckes in den beiden Flüssigkeiten zu erwarten ist.

Viele andere tierische Flüssigkeiten sind in dieser Richtung gleichfalls untersucht worden. Die nachstehende Tabelle (Seite 214) enthält einige der diesbezüglichen Daten.

Den mitgeteilten Zahlenwerten kommt nur ein relativer Wert zu, da die Flüssigkeiten von verschiedenen Individuen herrührten, und man dann stets nicht unbeträchtliche Schwankungen findet. Es sei deshalb auch eine Beobachtungsreihe mitgeteilt, die an den Körperflüssigkeiten ein und desselben Individuums ermittelt wurde; zwischen den verschiedenen Körperflüssigkeiten (ausser dem Harn) herrscht osmotisches Gleichgewicht.

	Gefrierpunktserniedrigung
der Kuhmilch	0·570
Serum derselben Kuh	0·570
Fruchtwasser	0·575

[1]) Zentralblatt f. Physiologie **11**, 217 (1897).

[2]) Ibid. 1895, Heft 6. Zitat nach einem Separatabdruck.

[3]) Monatsschrift für Geburtshilfe und Gynäkologie **13**, 1—35 (1901). Zitat nach Separatabdruck.

Gefrierpunktserniedrigung[1]).

Name des Beobachters	Harn	Milch	Speichel	Galle	Fruchtwasser	Schweiss
Dreser[2])		(Kuh-) 0·55—0·57		(Kuh-) 0·54—0·56		
Kordnyi[3])	1·3—2·2					
G. Schaefer[4])	0·802—1·407					
Bugarszky[5])	1·187—2·111					
Steyrer[6])	0·13—2·08					
Claude und *Balthazard*[7])	1·3—2·2					
Brand[8])			0·10	(Mensch) 0·54—0·58		
Hamburger[9])		(Kuh-) 0·556—0·574				
Köppe[10])		(Frauen-) 0·495—0·630			(Kuh) 0·575	
Bordas und *Génin*[11])		(Kuh-) 0·44—0·56				
Veit[12])					(Mensch) 0·496	
Krönig und *Fueth*[13])					(Mensch) 0·451	
Beckmann-Jordis[14])		0·554				
Winter[15])		0·55—0·57				
Ardin-Delteil[16])						0·08—0·46

[1]) Vgl. für ausführlichere Daten Fussnote 1, Seite 212.
[2]) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie **29**, 303 (1892).
[3]) Zeitschr. f. klinische Medizin **33**, 1 (1897).
[4]) Dissertation, Giessen. [5]) Pflügers Archiv **68**, 389 (1897).
[6]) Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie **2**, 312 (1902).
[7]) La Cryoscopie des Urines, Paris 1901.
[8]) Dissertation, Amsterdam 1901.
[9]) Zeitschr. f. Fleisch- und Milchhygiene **6**, 167.
[10]) Habilitationsschrift, Giessen 1898. [11]) Compt. rend. **123**, 425 (1896).
[12]) Zeitschr. f. Geburtshilfe und Gynäkologie **42**, 316 (1900).
[13]) Monatsschrift f. Geburtshilfe und Gynäkologie **13**, 191. Zitat nach einem Separatabdruck.
[14]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1895, 367.
[15]) Compt. rend. **121**, 696 (1895). [16]) Compt. rend. **131**, 844 (1900).

Die ziemlich beträchtlichen Abweichungen, die zwischen den Beobachtungen verschiedener Autoren bestehen (vgl. z. B. die Tabelle auf Seite 212), sind wahrscheinlich auf Fehler in der Versuchstechnik, bzw. auf Fehler der benutzten Instrumente zurückzuführen; wir werden darauf später noch zurückkommen, doch bemerken wir bereits an dieser Stelle, dass es wünschenswert ist, dass man derartigen Fehlern grössere Aufmerksamkeit zuwendet, als es bisher von physiologischer Seite der Fall war. Es werden ja durch die nicht unbeträchtlichen Abweichungen zwischen den erhaltenen Zahlenwerten die daraus gezogenen Schlüsse gefährdet.

Die grosse Bedeutung, die dem Studium des osmotischen Verhaltens des Blutes sowie des Harnes in diagnostischer Beziehung zukommt, ist von v. Korányi in seinen einschlägigen Arbeiten dargelegt worden; ihm folgten dann in kurzer Frist viele andere Forscher. Durch Ermittlung des Gefrierpunktes des Blutes und des Harns ist es möglich, die Verminderung der Permeabilität der Nieren für gelöste Moleküle im allgemeinen, sowie die Störungen der Wasserausscheidung festzustellen[1]).

Im Stoffwechsel werden die mit grossem Molekulargewicht behafteten Eiweissmolekeln, die in Lösung einen verschwindend kleinen osmotischen Druck ausüben, in Molekeln mit kleinerem Molekulargewicht zerlegt. Infolgedessen nimmt der Gehalt der Gewebsflüssigkeiten und des Blutes an gelösten Molekeln zu, was eine Vergrösserung der Gefrierpunkts-

[1]) Zeitschr. f. klin. Medizin **33**, 1 (1897); **34**, 1 (1898), wo sich Literaturangabe befindet. Pester med. chir. Presse **34**, Nr. 52, 1898. Ungarische med. Presse **3**, 301, 325, 346 (1898). Berliner klin. Wochenschrift **36**, 97 u. 781 (1899). Monatsberichte über die Gesamtleistungen auf dem Gebiete der Krankheiten der Harn- und Sexualapparate **4**, 1 (1899); **5**, 275 (1900). Zentralblatt für die Krankheiten der Harn- und Sexualorgane **11**, 505 (1900). Vgl. ferner Róth und Richter, Berliner klin. Wochenschrift **36**, 657, 683, 689 (1899). Lindemann, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **65**, 1 u. 425 (1899 bis 1900); dazu v. Korányi, ibid. 421. Richter, Berliner klin. Wochenschrift **37**, 138 (1900). M. Senator, Deutsche med. Wochenschrift **26**, 48 (1900). Albarran, Bousquet, Bernard, IV. Session de l'association française d'urologie 1899. Claude et Balthazard, Presse médicale 1900, Nr. 14. Kümmel, 29. Kongress deutscher Chirurgen, Berlin 1900. Illyés, Sitzung der Budapester königl. Gesellsch. der Ärzte, 30. April 1900. A. v. Korányi, Diskussion daselbst. O. Moritz, St. Petersburger med. Wochenschrift **25**, 217, 225, 466 (1900). Kövesi und Róth-Schulz, Berliner klin. Wochenschrift **37**, 321 (1900). Claude et Balthazard, La Cryoscopie des Urines, Paris 1901. Aber auch Julius Kiss, Berliner klin. Wochenschrift **38**, 1183 u. 1204 (1901). Vgl. auch A. v. Korányi, Die wissenschaftlichen Grundlagen der Kryoskopie in ihrer klinischen Anwendung. Heft 1 von „Moderne ärztliche Bibliothek", Berlin 1904. In derselben Ausgabe: H. Strauss, Bedeutung der Kryoskopie für die Diagnose und Therapie, Berlin 1904, wo sich Literaturangabe befindet. Schoenborn, Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmungen, Wiesbaden 1904, wo die praktische Verwertung der Methoden einer eingehenden Kritik unterzogen wird.

erniedrigung dieser Flüssigkeiten herbeiführt. In derselben Richtung wirkt die Wasserabgabe des Körpers infolge der Verdunstung. Es ist nun die Aufgabe der Nieren, dem Körper die überflüssigen Molekeln zu entziehen und in dieser Weise den osmotischen Druck des Blutes, sowie der übrigen Körperflüssigkeiten, konstant zu erhalten.

Nimmt die Tätigkeit der Nieren ab, so wird die Gefrierpunktserniedrigung des Blutes steigen. Eine eintretende Niereninsuffizienz wird sich demnach durch eine abnorme Grösse der Gefrierpunktserniedrigung des Blutes kundgeben.

Durch zahlreiche Versuche hat v. Koranyi feststellen können, dass eine einzige gesunde Niere zur Erhaltung der normalen Gefrierpunktserniedrigung des Blutes (0·56°) ausreicht, so dass eine Zunahme derselben, etwa über 0·57—0·58° hinaus, darauf hinweist, dass beide Nieren mangelhaft funktionieren. Die Bestimmung des Gefrierpunktes des Blutes kann also für die Diagnose in derartigen Fällen von grosser Wichtigkeit sein: die soeben zitierten Arbeiten enthalten zahllose Anwendungen in der beschriebenen Richtung, auf die hier nicht im einzelnen eingegangen werden kann.

Die Arbeit, die die sekretorischen Drüsenzellen der Nieren leisten, wenn sie aus dem Blute den Harn bereiten, dessen osmotischer Druck ein viel höherer als der des Blutes ist, lässt sich, wie Dreser[1]) gezeigt hat, durch Anwendung der Gesetze des osmotischen Druckes numerisch berechnen.

Die Rechnung ergibt: wenn die Niere z. B. 200 ccm Harn bildet, beträgt die dazu erforderliche Arbeitsleistung 37 Meterkilogramme, d. h. sie ist gleich der Arbeit, die geleistet wird, wenn ein Gewicht von 37 kg um einen Meter gehoben wird. Es handelt sich hier also um ganz beträchtliche Arbeitsleistungen.

Die Permeabilität der Blutkörperchen.

Schon seit langem beschäftigen sich die Physiologen mit der Beantwortung der Frage, inwiefern die roten Blutkörperchen für verschiedene gelöste Stoffe durchlässig sind.

Hamburger[2]), Grijns[3]), C. Eijkman[4]), Schöndorff[5]), Hedin[6]),

---

[1]) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie **29**, 303 (1892). Aber auch Julius Kiss, Berliner klin. Wochenschrift **38**, 1183 u. 1204 (1901).

[2]) du Bois-Reymonds Archiv, physiolog. Abt. 1886, 476; 1887, 31. Zeitschr. für Biologie **26**, 414 (1890).

[3]) Jaarverslag van het Laboratorium te Weltevreden 1894; auch Pflügers Archiv **63**, 86 (1896). [4]) Pflügers Archiv **68**, 58 (1897).

[5]) Pflügers Archiv **63**, 192 (1896). [6]) Ibid. **68**, 229 (1897); **70**, 525 (1898).

Köppe[1]), Stewart[2]), Oker-Blom[3]) u. a. haben nach verschiedenen Methoden versucht, über diese wichtige Frage Aufschluss zu erhalten[4]).

Hedins Verfahren fusst auf folgender Überlegung: wird ein Stoff im Blutplasma gelöst, so dass ein gewisses Volumen der Lösung eine bekannte Menge desselben enthält, so wird der Gefrierpunkt des Plasmas um einen gewissen Betrag erniedrigt werden. Diese Gefrierpunktserniedrigung ist in den meisten Fällen dieselbe, als wenn wir denselben Stoff zu gleicher Konzentration in Wasser gelöst hätten[5]).

Wird nun der betreffende Stoff zu derselben Konzentration wie im ersten Falle im Blut aufgelöst, diese Lösung zentrifugiert und die Gefrierpunktserniedrigung des Blutplasmas ermittelt, so sind, wenn wir Δ_1 die Gefrierpunktserniedrigung nennen, die die Lösung im Blut, Δ_2 diejenige, die die Lösung im Plasma zeigt, drei Fälle möglich:

1. $\Delta_1 > \Delta_2$,
2. $\Delta_1 = \Delta_2$,
3. $\Delta_1 < \Delta_2$.

Setzen wir voraus, dass die im Blute vorhandenen Stoffe, die Einfluss auf den Gefrierpunkt ausüben können, beim Zusetzen des betreffenden Stoffes zum Blute nicht aus dem Plasma in die Blutkörperchen oder umgekehrt wandern, sowie auch, dass beim Lösen des Stoffes das Volumen der Blutkörperchen oder die Plasmamenge unverändert bleibt, so lassen sich diese drei Fälle folgendermassen erklären.

1. Der aufgelöste Stoff ist von den Blutkörperchen gar nicht oder in geringerer Menge aufgenommen worden, als von einem gleichen Volumen Plasma.

2. Derselbe hat sich über gleiche Volumina Blutkörperchen und Plasma völlig gleichmässig verteilt.

3. Die Blutkörperchen haben eine grössere Menge des Stoffes aufgenommen, als das gleiche Volumen Plasma.

Die betreffenden Gefrierpunktserniedrigungen wurden nun mit dem Beckmannschen Apparat bestimmt, wobei sich ergab, dass die roten Blutkörperchen für NaCl, KCl, KNO_3, $NaNO_3$, KBr und K_2SO_4 impermeabel oder jedenfalls nur wenig durchlässig sind.

[1]) du Bois-Reymonds Archiv, physiol. Abt. 1895, 154. Pflügers Archiv 67, 189 (1897).

[2]) The Journal of Physiology 24, 211 (1899).

[3]) Pflügers Archiv 81, 167 (1900).

[4]) Vgl. auch van Rysselberghe, Bulletins de l'Académie royale de Belgique, classe des sciences 1901, 173.

[5]) Diese Tatsache ist dahin zu erklären, dass die im Plasma vorhandenen Eiweissstoffe infolge ihres grossen Molekulargewichts eine äusserst geringe (praktisch keine) Gefrierpunktserniedrigung herbeiführen würden, wenn wir sie in reinem Wasser lösten.

Ammoniumsulfat und -phosphat verteilen sich, wenn man dem Blute geringe Mengen (0·05 Mol pro Liter) zusetzt, gleichmässig über die Blutkörperchen und das Plasma. Setzt man grössere Mengen zu (z. B. 0·1 Mol pro Liter), so dringt ein Teil dieser Salze in die Blutkörperchen ein.

Ammoniumchlorid, -bromid und -nitrat verteilen sich gleichmässig in dem Plasma und den Blutkörperchen.

Diese Ergebnisse schliessen sich denjenigen an, die Grijns auf anderem Wege erhalten hat; nur beim Ammoniumsulfat sind die Resultate von Hedin und Grijns verschieden: während ersterer findet, dass die Blutkörperchen für dieses Salz permeabel sind, findet letzterer, dass dieselben undurchlässig dafür sind[1]).

Oker-Blom hat dieselben Fragen mittels der Leitfähigkeitsmethode studiert. Er konstatierte den Übergang des gelösten Stoffes in die Blutkörperchen durch Messung des elektrischen Leitvermögens des Blutes.

Vorversuche hatten ergeben, dass die Leitfähigkeit des Blutes den Elektrolyten zuzuschreiben ist, die im Serum gelöst sind; die Blutkörperchen verhalten sich wie nichtleitende Teilchen, die in dem Serum suspendiert sind. Indem sie nun bei der Bestimmung der Leitfähigkeit die Wege, die der elektrische Strom nehmen kann, teilweise ausfüllen, erhöhen sie den Widerstand, aber beteiligen sich nicht an der Stromleitung[2]). Elektrolyte, die sich in den Blutkörperchen befinden, bzw. aus dem Serum dahin übergetreten sind, üben keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Blutes aus.

Wird nun in dem Blute ein Stoff gelöst, dessen Verhalten den Blutkörperchen gegenüber man untersuchen will, so kann man durch Bestimmung des Leitvermögens der Lösung und Vergleich desselben mit der Leitfähigkeit, die die Lösung besitzen müsste, falls der gelöste Stoff nicht eindränge, ermitteln, ob die Blutkörperchen permeabel oder undurchlässig für den betreffenden Stoff sind. Ist ersteres der Fall, so wird infolge dieser Permeabilität eine gewisse Menge des gelösten Stoffes dem Blute entzogen, und dementsprechend wird die Leitfähigkeit desselben herabgesetzt werden.

Die Messungen von Oker-Blom führten zu demselben Resultate, das Hedin mittels Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung gefunden hatte.

---

[1]) Vgl. auch Overton, Vierteljahresschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich **40**, 195 (1895). Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 189 (1897).

[2]) Oker-Blom, Pflügers Archiv **79**, 111, 510 (1900). Ernst Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 723 (1899).

Sehr lehrreich, besonders mit Bezug auf die Vorsichtsmassregeln, die zur Erzielung einwandfreier Gefrierpunktsbestimmungen zu treffen sind, sind die

Untersuchungen über den osmotischen Druck zwischen Mutter und Kind,

die zuerst von Veit[1]), sodann von Krönig und Fueth[2]), und schliesslich in sehr eingehender Weise von Hamburger und seinen Mitarbeitern[3]) ausgeführt worden sind, und die für die Physiologie des Stoffwechsels zwischen Mutter und Kind eine hohe Bedeutung erhalten können.

Veit hatte mittels Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung des mütterlichen und fötalen Blutes gefunden, dass der osmotische Druck des letzteren den des ersteren übertrifft. Als Mittel fand er für das fötale Blut die Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0{\cdot}579$, für das mütterliche Blut $\Delta' = 0{\cdot}551$.

Nun wissen wir (vgl. Seite 140), dass einer Gefrierpunktserniedrigung von einem Tausendstelgrad ein osmotischer Druck von 0·012 Atmosphären entspricht. Der Überdruck des fötalen Blutes beträgt somit nach Veits Messungen (579 — 551) 0·012 Atm. = 0·336 Atm. = 255 mm Quecksilber.

Da es schwer verständlich ist, wie die so zarte Chorionmembran, die Mutter und Fötus trennt, einem derartigen Drucke Widerstand zu leisten imstande wäre, haben Krönig und Fueth, da sie das von Veit erhaltene Resultat in Zweifel zogen, analoge Messungen wiederholt, und zwar, nachdem sie der Versuchstechnik der Gefrierpunktsbestimmungen ihre besondere Aufmerksamkeit zugewandt hatten.

Dabei stellte sich heraus (wie es übrigens kaum anders zu erwarten war!), dass auch sehr sorgfältig gearbeiteten Thermometern gewisse Teilungsfehler anhaften können, die die Genauigkeit der Gefrierpunktsbestimmungen sehr illusorisch machen, wenn man ihren Betrag nicht durch besonders dazu angestellte Versuche ermittelt. „Wir haben aber auf diese Differenz von ca. 9 Tausendstel eines Grades bei $-0{\cdot}5^0$ zwischen unseren beiden Thermometern absichtlich deshalb so genau hingewiesen, um zu zeigen, dass auch bei vorzüglich arbeitenden Messinstrumenten Teilungsfehler

---

[1]) Zeitschr. f. Geburtshilfe u. Gynäkologie **42**, 316 (1900).

[2]) Monatsschrift f. Geburtshilfe u. Gynäkologie **13**, 1 (1901).

[3]) Vgl. Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre. Wiesbaden 1902—1904. Bd. 3, Seite 182ff. Zangemeister und Meissl, Münchener mediz. Wochenschrift **50**, 673 (1903). Albano, Archiv. di Ost. e ginec. Sett.-Ott. 1903. Fueth, Zeitschr. f. Geburtshilfe u. Gynäkologie **51**, 249 (1904).

innerhalb $^1/_{100}$ eines Grades vorkommen können, wodurch vielleicht manche Differenz in den Gefrierpunktsbestimmungen des Blutes bei verschiedenen Untersuchern ihre Erklärung findet. Gerade in den von Medizinern bisher ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen vermissen wir gewöhnlich eine Angabe darüber meist vollständig, wie gross einmal der mittlere Fehler des Mittelwertes ist, und weiter, mit welchen Teilungsfehlern das Instrument behaftet war."

Überblicken wir das von Krönig und Fueth sowie von Hamburger gesammelte Versuchsmaterial, so ergibt sich, dass die Gefrierpunktserniedrigung des fötalen Blutes und die des mütterlichen Blutes gleich sind, dass also (am Ende der Austreibungsperiode der Geburt) mütterliches und kindliches Blut sich im osmotischen Gleichgewicht befinden.

In Übereinstimmung mit Veit fanden auch diese Autoren, dass das Fruchtwasser einen geringeren osmotischen Druck als das mütterliche (bzw. fötale) Blut besitzt.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die chemische Analyse der betreffenden Flüssigkeiten uns keinen Aufschluss über die osmotischen Verhältnisse geben kann. Krüger[1]) und Scherenziss[2]) haben gewichtsanalytische Bestimmungen des veraschten Blutes gemacht; bei der Veraschung werden aber viele der im Blute vorhandenen organischen Substanzen, die sich infolge ihres hohen Molekulargewichts praktisch nicht an der Erzeugung des osmotischen Druckes beteiligen, in Salze übergeführt. Wenn wir nun auch diese Salze bestimmen, so können wir nichts aussagen über die Stoffe, denen sie im (ursprünglichen Blute) entstammen.

---

[1]) Untersuchungen über das fötale Blut im Momente der Geburt. Dissertation, Dorpat 1886.

[2]) Untersuchungen über das fötale Blut im Momente der Geburt. Dissertation, Dorpat 1888.

Fünfzehnter Vortrag.

Anwendungen (Fortsetzung).

Die osmotische Analyse.

Die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung, also auch die Gefrierpunktserniedrigung irgend einer tierischen Flüssigkeit, z. B. des Blutserums, des Harns usw., hängt nur von der Anzahl Molekeln ab, die sich in einem bestimmten Volumen derselben befinden, wobei man indes darauf zu achten hat, dass, falls auch Elektrolyte in Lösung sind, deren Ionen als selbständige Molekeln in Rechnung zu ziehen sind (vgl. Seite 151).

Handelt es sich darum, mittels Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung die Anzahl Mole zu bestimmen, die sich in einem Liter einer derartigen (wässerigen) Flüssigkeit befinden, so ermittelt man zuerst ihr spezifisches Gewicht. Es sei gleich S, dann ist das Gewicht von 1 Liter Lösung 1000 S g. Ist das Gewicht der in Lösung befindlichen Stoffe, d. i. also die Summe der vorhandenen Nichtelektrolyte und Elektrolyte, gleich p g, so ist das Gewicht des Wassers, das sich in den 1000 S g Lösung befindet, (1000 S — p) g.

Wir bestimmen jetzt die Gefrierpunktserniedrigung der Flüssigkeit und finden dafür z. B. Δ^0. Befände sich ein Mol in 100 g Wasser aufgelöst, so würde (nach Seite 137) die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung 18·6° betragen. Da aber die Gefrierpunktserniedrigung Δ^0 ist, sind in 100 g Wasser $\frac{\Delta}{18{\cdot}6}$ Mole gelösten Stoffes, also in (1000 S — p) g Wasser $\frac{1000\,S - p}{100} \cdot \frac{\Delta}{18{\cdot}6}$ Mole vorhanden.

Wir wollen nun auf Hamburgers Vorschlag[1]) die Anzahl Mole pro Liter Wasser, d. h. die Anzahl Grammolekeln + Grammionen, somit alle selbständigen Teile, die sich am Zustandekommen des osmotischen Druckes beteiligen, die osmotische Konzentration der betreffenden physiologischen Flüssigkeit nennen und sie durch das Symbol C_0 darstellen. Dann ist:

$$C_0 = \frac{1000\,S - p}{100} \cdot \frac{\Delta}{18{\cdot}6}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 495 (1904).

Ist die Flüssigkeit wenig konzentriert, d. h. hat p einen kleinen Wert, so wird ihr spezifisches Gewicht nicht viel von Eins verschieden sein, und wir können dann schreiben:

$$C_0 = \frac{1000}{100} \cdot \frac{\Delta}{18{\cdot}6} = \frac{\Delta}{1{\cdot}86}.$$

Wir finden dann die osmotische Konzentration der Flüssigkeit, indem wir die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung durch 1·86 dividieren.

Wir können nun die osmotische Konzentration als die Summe zweier anderer Werte auffassen; betrachten wir z. B. das Blutserum, so trägt jeder der gelösten Bestandteile desselben am Zustandekommen des osmotischen Druckes bei. Die Bestandteile sind Nichtelektrolyte und Elektrolyte. Nennen wir die Konzentration der Nichtelektrolyte C_{ne}, die der Elektrolyte C_e, so ist:

$$C_o = C_{ne} + C_e.$$

Es erhebt sich nun die Frage: wie lässt sich für einen bestimmten Fall jeder dieser Summanden ermitteln?

Bugarszky und Tangl[1]) haben dies für Blutserum getan: sie haben eine osmotische Analyse dieser Flüssigkeit ausgeführt.

Die Elektrolyte, die im Serum vorhanden sind, sind der Hauptsache nach anorganische Salze, und zwar NaCl und Na_2CO_3. Der Gehalt an Hydroxylionen, die dem Blute seine alkalische Reaktion geben, ist wahrscheinlich zum grössten Teil der hydrolytischen Spaltung des darin vorhandenen Natriumcarbonats zuzuschreiben, die nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3$$

stattfindet.

Die Untersuchungen von Shields[2]) haben nämlich ergeben, dass Natriumcarbonat in der Konzentration, in der es im Blute vorkommt, etwa zu 7% in der oben angegebenen Weise hydrolytisch dissoziiert ist.

Die Konzentration der organischen Salze, die gleichfalls Elektrolyte sind, ist im Vergleich zu der der anorganischen so gering, dass wir die elektrolytische Leitfähigkeit des Serums als ein Mass der Konzentration der anorganischen Molekeln betrachten können.

Jedenfalls ist aus Gründen, die wir bereits früher kennen gelernt haben (vgl. Seite 211 und 220), die Leitfähigkeit ein geeigneteres Mass zur Beurteilung der Anzahl der anorganischen Molekeln, als der Aschengehalt des Serums.

---

[1]) Pflügers Archiv **72**, 51 (1898).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 167 (1893).

Würden wir jedoch ohne weiteres aus der elektrischen Leitfähigkeit des Serums auf die Konzentration der darin vorhandenen Elektrolyte schliessen, so würden wir einen Fehler begehen. Es sind ja in dieser Flüssigkeit auch Eiweissstoffe in gelöstem Zustande vorhanden, und diese setzen die Leitfähigkeit des Elektrolyten herab. Besonders dazu angestellte Versuche haben gezeigt, dass ein Zusatz von 1 g dieser Eiweissstoffe zu den betreffenden Elektrolyten, die sich in 100 ccm Serum befinden, die Leitfähigkeit um etwa 2·5% vermindert.

Zieht man dieses Ergebnis in Rechnung, so lässt sich aus der in dieser Weise korrigierten gemessenen Leitfähigkeit ($\varkappa_s$) des reinen Serums die Konzentration der darin vorhandenen Elektrolyte folgendermassen ermitteln: man bestimmt auf titrimetrischem Wege den Chlorgehalt des Serums. Da der Natriumgehalt des Serums ein viel grösserer ist, als die Menge des Natriums, die mit dem in dieser Weise bestimmten Chlor äquivalent ist, bringen wir das Chlor als Chlornatrium in Rechnung.

Weiter berechnen wir aus Kohlrauschs Messungen, der das Leitvermögen von wässerigen Chlornatriumlösungen verschiedener Konzentration bestimmt hat, wie gross die Leitfähigkeit ($\varkappa_{NaCl}$) einer Chlornatriumlösung ist, die dieselbe Konzentration besitzt, wie das Serum. Ziehen wir diesen Wert von der gefundenen Leitfähigkeit des Serums ($\varkappa_s$) ab, so erhalten wir das Leitvermögen ($\varkappa_s - \varkappa_{NaCl}$) der Elektrolyte, die ausser dem Chlornatrium im Serum vorhanden sind, d. i. also der Hauptsache nach das Leitvermögen des Natriumcarbonats ($\varkappa_{Na_2CO_3}$).

Unter Zugrundelegung der Messungen von Kohlrausch berechnen wir weiter die Konzentration einer Na_2CO_3-Lösung, die dieselbe Leitfähigkeit ($\varkappa_s - \varkappa_{NaCl}$) besitzt.

Da bei der Bestimmung der osmotischen Konzentration (C_0) sowohl die ungespaltenen Molekeln NaCl und Na_2CO_3 wie auch die Ionen dieser Stoffe sich an der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung beteiligt haben, haben wir auch zu untersuchen, in welchem Grade das Chlornatrium und das Natriumcarbonat bei der gefundenen Konzentration dissoziiert sind: es hängt ja von dem Dissoziationsgrade dieser Stoffe ab, wieviel Molekeln + Ionen in der Lösung vorhanden waren, deren Gefrierpunktserniedrigung bestimmt wurde.

Ist a die Anzahl Mole NaCl in einem bestimmten Volumen, falls keine Dissoziation stattfindet, und ist b die Anzahl der Molekeln + Ionen, nachdem Dissoziation eingetreten ist, so ist (vgl. Seite 151):

$$b = i \,.\, a.$$

Da nun:

$$i = 1 + (k - 1)\alpha,$$

ist:

$$b = [1 + (k - 1)\alpha]\, a.$$

Nun ist k für NaCl gleich 2, also $b_{NaCl} = a(1 + \alpha)$.

Für Na_2CO_3 ist k gleich 3, also $b_{Na_2CO_3} = a(1 + 2\alpha)$.

Die Werte von α wird man in bekannter Weise (vgl. Seite 159) aus der gefundenen elektrischen Leitfähigkeit der NaCl-, bzw. Na_2CO_3-, Lösungen berechnen.

In der beschriebenen Weise wurde gefunden für das Serum des Pferdes:

1. NaCl-Gehalt 0·086 g-Äquivalente pro Liter.
2. Dissoziationsgrad α einer NaCl-Lösung dieser Konzentration $\alpha = 0{\cdot}841$.
3. Es sind also an NaCl als Molekeln + Ionen vorhanden:
$$0{\cdot}086\,[1 + (2 - 1)\,0{\cdot}841] = \mathbf{0{\cdot}158} \text{ Mole pro Liter.}$$
4. $\varkappa_s$ bei $18^0 = 0{\cdot}0125$.
5. $\varkappa_{NaCl}$ nach Kohlrausch gleich 0·00796.
6. $\varkappa_s - \varkappa_{NaCl} = 0{\cdot}0125 - 0{\cdot}00796 = 0{\cdot}00454$.
7. Nach Kohlrausch entspricht diese Leitfähigkeit der einer Na_2CO_3-Lösung, die 0·0298 Mole pro Liter enthält.
8. Der Dissoziationsgrad dieser Lösung ist 0·692.
9. Es sind somit an Na_2CO_3 als Molekeln + Ionen vorhanden:
$$0{\cdot}0298\,[1 + (3 - 1)\,0{\cdot}692] = \mathbf{0{\cdot}071} \text{ Mol pro Liter.}$$
10. Die Konzentration der Elektrolyte des Serums beträgt also:
$$C_e = \mathbf{0{\cdot}158} + \mathbf{0{\cdot}071} = \mathbf{0{\cdot}229} \text{ Mole pro Liter.}$$

Die osmotische Konzentration des Serums C_o berechnet sich nach der Gleichung (vgl. Seite 222):

$$C_o = \frac{\Delta}{1{\cdot}86}.$$

Die Gefrierpunktserniedrigung wurde zu 0·527 gefunden, also ist:

$$C_o = \frac{0{\cdot}527}{1{\cdot}86} = \mathbf{0{\cdot}283} \text{ Mole pro Liter.}$$

Da nun: $C_e = \mathbf{0{\cdot}229}$ „ „ „ ist,

ist: $C_{ne} = C_o - C_e = \mathbf{0{\cdot}054}$ Mole pro Liter.

Die Nichtelektrolyte des Serums sind die darin gelösten nicht dissoziierten organischen Verbindungen; nun ist aber nur ein sehr geringer Teil der im Serum vorhandenen Stoffe überhaupt dissoziierbar, und zwar sind es die darin gelösten organischen Salze, die nur in geringer Menge vorhanden sind. Wir können also die Konzentration von 0·054 Molen pro Liter als die Konzentration der organischen Molekeln betrachten.

In der oben beschriebenen Weise fanden nun Bugarszky und Tangl:

Serumarten	Spezifisches Gewicht bei 18°	Osmotische Konzentration C_o	Konzentration der Elektrolyte C_e	Konzentration der Nichtelektrolyte C_{ne}
Pferd	1·0277	0·302	0·233	0·069
Hund	1·0240	0·323	0·239	0·084
Rind	1·0266	0·330	0·242	0·088
Schwein	1·0309	0·332	0·244	0·088
Schaf	1·0271	0·334	0·256	0·078
Katze	1·0273	0·342	0·264	0·078

Auf viele der interessanten Folgerungen, die sich diesem Versuchsmaterial entnehmen lassen, kann ich hier nicht weiter eingehen; auf zwei derselben sei indes nachdrücklich hingewiesen:

1. Das spezifische Gewicht gibt uns keinen Einblick in die osmotische Konzentration des Serums. Auch für den Harn gilt diese Bemerkung.

Überlegt man, dass das mittlere spezifische Gewicht des Rinderserums 1·0266 beträgt (bei 18°), das des Pferdeserums 1·0277, und dass dessen ungeachtet ersteres eine höhere osmotische Konzentration (0·330 Mole pro Liter) als letzteres (0·302) besitzt, so leuchtet die Richtigkeit dieses Schlusses sofort ein[1]).

2. Der Aschengehalt ist kein richtiges Mass für die osmotische Konzentration der im Serum vorhandenen Elektrolyte. Die Gründe hierfür haben wir bereits früher auseinandergesetzt.

Nur durch zweckmässige Verbindung der beschriebenen physikalisch-chemischen Methoden mit der chemischen Analyse lässt sich im allgemeinen ein Einblick in die osmotischen Verhältnisse tierischer Flüssigkeiten erhalten.

[1]) Fuchs, Zeitschr. f. angewandte Chemie 15, 1072 (1902). Boorsma, Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde Deel II, (1904) 966.

Sechzehnter Vortrag.

Elektromotorische Wirkungen.

Taucht man einen Kupferstab in eine Kupfersulfatlösung, die sich in einer Tonzelle befindet, und setzt man diese Tonzelle dann in eine Zinksulfatlösung, in der sich ein Zinkstab befindet, so bildet das in dieser Weise entstandene System, wie Ihnen bekannt sein dürfte, ein galvanisches Element, und zwar ein sogenanntes Daniell-Element.

Verbinden wir ferner das Zink mit dem Kupfer durch einen Metalldraht, so entsteht ein elektrischer Strom, dessen Existenz wir nachweisen können, indem wir ihn in geeigneter Weise auf eine Magnetnadel wirken lassen; die Magnetnadel wird dann eine Ablenkung erfahren.

Es dürfte Ihnen ferner aus der Physik her bekannt sein, dass man die Ursache des Entstehens des elektrischen Stromes der sog. elektromotorischen Kraft des Elements zuschreibt.

Die Frage, wie diese zustande kommt, hat schon Volta zu beantworten versucht[1]). Er glaubte, dass die elektromotorische Kraft ihren Sitz habe an der Berührungsstelle der beiden Metalle, im Daniell-Element also dort, wo Kupfer und Zink miteinander in Kontakt sind. Andere dagegen meinten, dass die Berührung der beiden Flüssigkeiten, im Daniell-Element die Kupfersulfat- und Zinksulfatlösung, die Ursache der elektromotorischen Kraft sei; wieder andere glaubten, das Entstehen derselben dem Kontakt zwischen den Metallen und den Lösungen der Elektrolyte, die sich im Elemente befinden, zuschreiben zu müssen.

Wir verdanken nun Nernst[2]) eine Theorie der galvanischen Elemente, die auf den Theorien des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Dissoziation fusst, und die nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ die Erscheinungen auf diesem Gebiete erklärt.

Ehe wir uns indes dieser Theorie zuwenden, wollen wir das elektrische Masssystem, wie es gegenwärtig allgemein in der Praxis benutzt wird, näher erörtern, da auch wegen der ausgedehnten Anwendungen

---

[1]) Siehe u. a. Ostwald, Geschichte der Elektrochemie, Leipzig 1896.

[2]) Zeitschr f. physik. Chemie 4, 129 (1889).

des elektrischen Stromes im täglichen Leben eine genaue Kenntnis desselben sehr erwünscht sein dürfte[1]).

Bekanntlich nennt man den Widerstand (R) eines Leiters das Verhältnis zwischen der elektromotorischen Kraft (Spannung, Potentialdifferenz) (E) und der Elektrizitätsmenge, die in der Zeiteinheit infolge dieser Spannung durch den Leiter getrieben wird (Stromstärke). Nennen wir letztere i, so ist also:

$$R = \frac{E}{i} \tag{1}$$

oder:

$$E = iR. \tag{2}$$

Dieser Ausdruck stellt das Ihnen bekannte Ohmsche Gesetz vor. Als Einheit des Widerstandes hat man den Widerstand gewählt, den eine 106·3 cm lange Quecksilbersäule bei 0° besitzt, deren Durchschnitt 1 qmm beträgt. Diese Widerstandseinheit heisst ein Ohm (Ω). Die Einheit der elektromotorischen Kraft ist derart gewählt worden, dass das Cadmium-Normalelement, das wir sogleich kennen lernen werden, bei 15° eine elektromotorische Kraft von 1·0187 Einheiten besitzt: diese Einheit der elektromotorischen Kraft nennt man ein Volt.

Aus der Gleichung (1) ergibt sich:

$$i = \frac{E}{R}.$$

Setzen wir hierin:

$$E = 1 \text{ und } R = 1,$$

so ist $i = 1$. Die Einheit der Stromstärke — man nennt sie ein Ampère — fliesst also dann durch den Querschnitt eines Leiters, wenn sein Widerstand 1 Ohm beträgt, und seine Enden eine Potentialdifferenz von 1 Volt aufweisen. Geht ein Ampère durch den beschriebenen Leiter, so strömt durch seinen Querschnitt in der Zeiteinheit, also in der Sekunde, die Einheit der Elektrizitätsmenge, d. h. ein Coulomb. Strömt umgekehrt durch einen Leiter pro Sekunde die Elektrizitätsmenge 0·5 Coulomb, so beträgt die Stromstärke in diesem Leiter 0·5 Ampère.

Wir haben früher (vgl. Seite 149) bereits darauf hingewiesen, dass Faradays Untersuchungen[2]) ergeben hatten, dass die Bewegung der Elektrizität in Elektrolyten stets unter gleichzeitiger Bewegung von Ionen stattfindet.

Ausserdem aber stellte sich heraus, dass mit gleichen Elektrizitätsmengen stets chemisch äquivalente Mengen verschiedener Ionen wandern (Gesetz von Faraday). Die Bedeutung dieses Gesetzes ist folgende:

[1]) Vgl. auch Kohlrausch, Die Energie oder Arbeit. Leipzig 1900.

[2]) Siehe Ostwalds Klass. d. exakt. Wissensch., Nr. 81, 86, 87, 126, 128, 131, 134.

Schicken wir eine bestimmte Elektrizitätsmenge, z. B. ein Coulomb, durch die Lösungen verschiedener Elektrolyte, z. B. durch je eine Lösung von Kupfersulfat und Silbernitrat, so werden die Gewichtsmengen Kupfer und Silber, die mit dieser Elektrizitätsmenge (1 Coulomb) wandern, sich verhalten wie das chemische Äquivalentgewicht $\left(= \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Valenz}}\right)$ des Kupfers zu dem chemischen Äquivalentgewicht des Silbers, d. i. also wie $\frac{63{\cdot}6}{2} : \frac{107{\cdot}93}{1}$.

Findet Elektrolyse statt, mit anderen Worten, können die Ionen, die von dem Strome durch den Elektrolyten transportiert werden, sich an den Elektroden entladen, d. h. ihre elektrischen Ladungen an die Elektrode abgeben, wobei die Kupfer- (bzw. die Silber)ionen in den metallischen (neutralen) Zustand übergehen, so werden die an den Elektroden abgeschiedenen Gewichtsmengen der betreffenden Metalle sich gleichfalls verhalten wie deren chemische Äquivalentgewichte.

Nun hat der Versuch ergeben, dass, wenn pro Sekunde die Elektrizitätsmenge 1 Coulomb durch die wässerige Lösung irgend eines nicht komplexen (vgl. Seite 171) Silbersalzes strömt, d. h. also, wenn die Stromstärke in einer solchen Lösung ein Ampère beträgt, pro Sekunde aus der Lösung 1·118 mg metallisches Silber an der Kathode abgeschieden werden. Diese Zahl nennt man das elektrochemische Äquivalent des Silbers.

Das elektrochemische Äquivalent eines Ions ist also die Anzahl Milligramme des betreffenden Ions, die durch einen Strom von 1 Ampère pro Sekunde aus seiner wässerigen Lösung abgeschieden wird.

Soll nun aus irgend einer Silberlösung 1 Grammäquivalent = 107·93 g Silber abgeschieden werden, so hat man durch diese Lösung $\frac{107{\cdot}93}{0{\cdot}00118} = 96540$ Coulombs zu schicken; wir können also sagen, dass die elektrische Ladung von 1 Grammion Silber 96540 Coulomb beträgt.

Nach dem Faradayschen Gesetze ist nun an äquivalente Mengen verschiedener Ionen (Silber, Kupfer, Eisen usw.) dieselbe Elektrizitätsmenge gebunden; ein Grammäquivalent beliebiger Ionen ist also mit 96540 Coulomb beladen, und umgekehrt wird bei der Bewegung von 96540 Coulomb ein Grammäquivalent wandern, bzw. abgeschieden werden, wenn sich hierzu Gelegenheit bietet.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich die Möglichkeit, die Stärke elektrischer Ströme mittels eines Coulometers zu messen, d. h. mittels eines Apparates, in dem irgend ein Elektrolyt durch den elektrischen Strom, dessen Stärke bestimmt werden soll, zerlegt wird.

In seiner einfachsten Form besteht solch ein Coulometer aus einem Becherglase, in dem sich eine Kupfersulfatlösung befindet. In diese tauchen zwei Kupferplatten, die mit Zuleitungs- (bzw. Ableitungs)drähten für den zu messenden Strom versehen sind.

Bestimmen wir durch Wägung die Kupfermenge, die sich nach einer bestimmten Zeit an der negativen Elektrode abgeschieden hat, so können wir mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes die Stromstärke berechnen. Man findet für diesen Apparat auch die Benennung „Kupfervoltameter".

Es seien durch einen Strom, dessen Stärke wir kennen lernen wollen, in 5 Minuten 5 g Kupfer abgeschieden worden. Wie gross ist nun die Stromstärke?

Wir wissen, falls die Stromstärke 1 Ampère betrüge, würden aus einer Silbernitratlösung pro Sekunde 1·118 mg Silber abgeschieden. Bei dieser Stromstärke wird also aus einer Kupfersulfatlösung eine Menge Kupfer abgeschieden werden, die sich zu der genannten Menge Silber verhält, wie das chemische Äquivalentgewicht des Kupfers $\left(\frac{63{\cdot}6}{2}\right)$ zu dem des Silbers $\left(\frac{107{\cdot}93}{1}\right)$. Ist die Anzahl Milligramme Kupfer, die bei einer Stromstärke von 1 Ampère pro Sekunde aus der Kupferlösung abgeschieden werden, X, so gilt also folgende Beziehung:

$$X : 1{\cdot}118 = \frac{63{\cdot}6}{2} : \frac{107{\cdot}93}{1},$$

$$X = 0{\cdot}3294 \text{ (mg Kupfer pro Sekunde).}$$

In 5 Minuten (= 5 . 60 = 300 Sekunden) würden also von einem Strome von 1 Ampère 300 . 0·3294 mg Kupfer = 0·098 82 g Kupfer abgeschieden werden.

Da nun unser Strom in dieser Zeit 5 g Kupfer abscheidet, so beträgt seine Intensität:

$$\frac{5}{0{\cdot}098\,82} \text{ Ampère} = 50{\cdot}5 \text{ Ampère.}$$

Die elektrische Energie (elektrische Arbeit), die eine Batterie, bzw. eine Dynamomaschine leisten kann, lässt sich mit derjenigen vergleichen, die eine Wassermenge zu liefern imstande ist, die aus einer bestimmten Höhe herabfällt. Wie in diesem Falle die mechanische Energie des Wassers gleich dem Produkte aus der herabfallenden Wassermenge und der durch die Fallhöhe bestimmten treibenden Kraft ist, so entspricht der elektrischen Energie eines galvanischen Elements (bzw. einer Dynamomaschine) das Produkt aus der durch den Stromkreis geflossenen Elektrizitätsmenge und der elektromotorischen Kraft.

Die Einheit der elektrischen Energie (Joule) lässt sich somit darstellen durch das Produkt: Einheit der Spannung mal Einheit der Elektrizitätsmenge, d. i. durch Volt mal Coulomb. Die elektrische Energie, die pro Sekunde geliefert wird, d. h. den elektrischen Effekt, können wir dann darstellen durch das Produkt: Volt mal Ampère; ihre Einheit wird ein Watt genannt. Mit Rücksicht auf die vielen technischen Anwendungen des elektrischen Stroms sei hier noch darauf hingewiesen,

dass 736 Watt gleich einer Pferdekraft sind, d. h. gleich dem Effekt, der geleistet wird, falls 75 kg pro Sekunde um 1 m gehoben werden.

Die nachstehende Tabelle enthält eine Übersicht der verschiedenen Beziehungen:

$$1 \text{ Ampère} = \frac{1 \text{ Volt}}{1 \text{ Ohm}}.$$

Die Stromstärke in Ampère gibt die Zahl der Coulombs an, die pro Sekunde durch einen Leiter strömen.

1 Volt mal 1 Coulomb = 1 Joule (Einheit der elektrischen Energie)
1 Volt mal 1 Coulomb = 0·23872 Grammkalorien[1])
1 Volt mal 1 Ampère = 1 Watt (pro Sekunde geleistete Arbeit oder Effekt)
736 Watt = 75 Meterkilogramm pro Sekunde = 1 Pferdekraft.

Die Messung elektromotorischer Kräfte.

Von der überaus grossen Zahl verschiedener Methoden, die zur Messung elektromotorischer Kräfte (E. K.) benutzt werden können[2]), wollen wir nur eine einzige hier beschreiben, und zwar die sogen. Kompensationsmethode von Poggendorff, weil sie gestattet, in bequemer Weise sehr genaue Messungen auszuführen.

Im Prinzip läuft dieses Verfahren darauf hinaus, dass man die zu messende elektromotorische Kraft mittels einer solchen von bekannter Grösse kompensiert.

In Fig. 47 ist die Schaltung der Apparate wiedergegeben; ehe wir sie näher erörtern, wollen wir die Instrumente, die bei der Messung benutzt werden, einer eingehenden Betrachtung unterziehen.

Die Normalelemente.

Normalelemente sind Elemente, aus Metallen und Elektrolyten aufgebaut, die erfahrungsgemäss konstant und reproduzierbar sind, und die weiter unter gleichen äusseren Verhältnissen (Temperatur) dieselbe elektromotorische Kraft besitzen[3]).

Zwei Arten dieser Elemente sind heutzutage im Gebrauch: das Cadmiumnormalelement nach Weston und das Zinknormalement von Latimer Clark; wahrscheinlich aber wird ersteres infolge seiner vortrefflichen Eigenschaften das letztgenannte gänzlich verdrängen.

---

[1]) Vgl. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 629 u. 882 (1904).

[2]) Vgl. G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität, 2. Aufl. **1**, 672 (1893 bis 1894). Braunschweig. W. Clark Fisher, The Potentiometer and its adjuncts, London, The Electrician Series.

[3]) Siehe Literaturzusammenstellung u. a. bei W. Jaeger, Die Normalelemente. Halle 1902.

Fig. 48 stellt ein Cadmiumnormalelement vor. aAc ist ein zweischenkeliges Glasgefäss, an das die Glaskapillaren F_1H_1 und F_2H_2 angeschmolzen sind. In c wird chemisch reines Quecksilber gegeben, in a ein Cadmiumamalgam, das 12·8 Gewichtsprozente Cadmium enthält. Man giesst dieses Amalgam, während es noch flüssig ist, in den Schenkel a, nachdem man einen Platindraht in die Kapillare F_1H_1 gesteckt hat, so dass er etwa 1 cm in den Schenkel a hineinragt.

Durch die Kapillare F_2H_2 wird in derselben Weise ein Platindraht gesteckt; er soll den Kontakt mit dem in c befindlichen Quecksilber vermitteln.

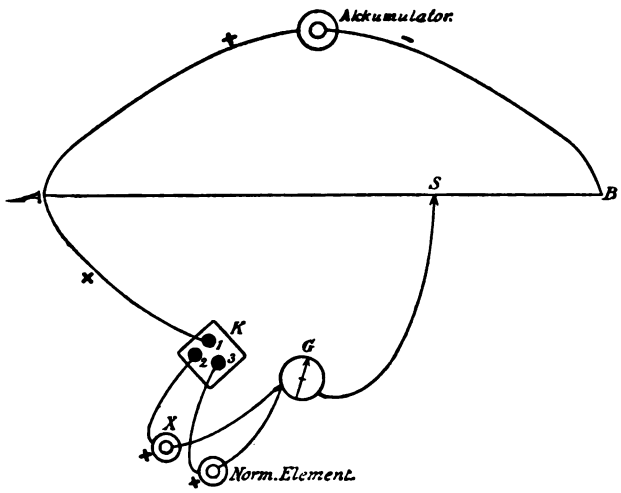


Fig. 47.

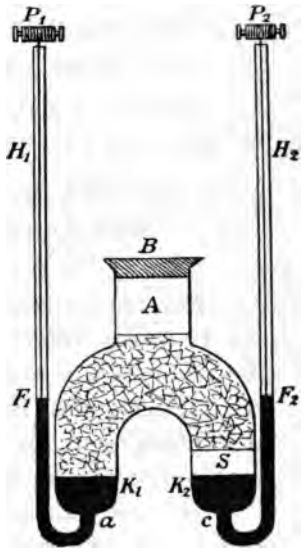


Fig. 48.

Auf das Quecksilber in c bringt man einen feuchten Brei S, der aus einem im Mörser fein verriebenen Gemisch von Cadmiumsulfat ($CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$), Merkurosulfat (Hg_2SO_4) und metallischem Quecksilber besteht. Der Teil A des Elements wird mit feuchten, fein gepulverten Krystallen von Cadmiumsulfat angefüllt, und darüber wird eine bei Zimmertemperatur gesättigte Cadmiumsulfatlösung gegossen.

Man verschliesst das Element mittels eines mit Marineleim überzogenen Kautschukpfropfens, wobei man dafür Sorge trägt, dass bei A noch Luft in dem Element zurückbleibt, um zu vermeiden, dass es beim Erwärmen zersprengt wird[1]).

Bringt man das Element auf eine bestimmte Temperatur t^0, so

[1]) Ausführliche Angaben über die Herstellung derartiger Elemente findet man bei Jaeger, loc. cit.

nimmt es bereits nach etwa $1^1/_2$ Stunden die zu dieser Temperatur gehörige E. K. an.

Durch ausgedehnte Messungsreihen, die während mehrerer Jahre in der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg von Jäger und Wachsmuth ausgeführt worden sind, hat man die E. K. dieses Elements bei verschiedenen Temperaturen mit grosser Genauigkeit kennen gelernt, so dass man eine Interpolationsformel hat aufstellen können, nach der sich die E. K. eines Cadmiumelementes bei einer beliebigen Temperatur zwischen $+ 10^0$ und $+ 26^0$ berechnen lässt.

Diese Formel ist folgende:

$$E_t = 1{\cdot}0186 - 0{\cdot}000038\,(t - 20) - 0{\cdot}00000065\,(t - 20)^2 \text{ Volt.}$$

Wollen wir z. B. die E. K. des Cadmiumelementes bei 25^0 erfahren, so haben wir $t = 25$ zu setzen, also:

$$E_{25^0} = 1{\cdot}0186 - 5\,.\,0{\cdot}000038 - 25\,.\,0{\cdot}00000065 \text{ Volt} = 1{\cdot}0184 \text{ Volt.}$$

In ähnlicher Weise findet man für 15^0:

$$E_{15^0} = 1{\cdot}0186 + 5\,.\,0{\cdot}000038 - 25\,.\,0{\cdot}00000065 \text{ Volt} = 1{\cdot}0187 \text{ Volt.}$$

Ein Temperaturunterschied von 10^0 ruft also bloss eine Änderung der E. K. um 0·0003 Volt hervor, das sind $0{\cdot}03\,^0/_0$. Hieraus ersehen wir, dass, falls es sich nicht um höchste Genauigkeit handelt, die Temperatur des Elements nicht berücksichtigt zu werden braucht; es kann somit bei der zufällig herrschenden Zimmertemperatur ohne Benutzung eines Thermostaten verwendet werden.

Mit dem Namen Westonelement bezeichnet man ein Normalelement, dessen Zusammensetzung sich von der des Cadmiumelementes nur dadurch unterscheidet, dass bei ersterem der Teil A nicht mit Krystallen, sondern mit einer bei 4^0 gesättigten Lösung von Cadmiumsulfat gefüllt ist.

Das Clarkelement, das in der Physiologie noch häufig Verwendung findet, ist gleichfalls dem Cadmiumelement ähnlich zusammengesetzt.

In a (Fig. 48) wird zehnprozentiges Zinkamalgam gegeben, in c chemisch reines Quecksilber, das mit einem feuchten Brei (S) aus Zinksulfatkrystallen ($ZnSO_4 . 7H_2O$). Merkurosulfat (Hg_2SO_4) und metallischem Quecksilber überschichtet wird.

A wird mit feingepulverten Zinksulfatkrystallen, sowie mit einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung derselben angefüllt. Der Verschluss und die Montierung der Elemente finden in derselben Weise statt wie beim Cadmiumelement.

Die Interpolationsgleichung, die zwischen 0^0 und 30^0 die E. K. des Clarkelements darstellt, ist:

$$E_t = 1{\cdot}4328 - 0{\cdot}00119\,(t - 15) - 0{\cdot}000007\,(t - 15)^2 \text{ Volt.}$$

Eine einfache Rechnung (vgl. Seite 232) ergibt, dass die E. K. des Clarkelements pro 10° Temperaturänderung sich um 0·0126 Volt, d. i. um etwa 1% ändert. Zur Vermeidung von Fehlern, die bei Temperaturschwankungen von einigen Graden entstehen würden, hat man das Element also in einem Thermostaten zu halten. Unbequem ist ferner die Eigenschaft des Clarkelements, dass es viel längere Zeit braucht, bis es die zur Temperatur seiner Umgebung gehörige E. K. annimmt. Diese beiden Nachteile, die es dem Cadmiumelement gegenüber besitzt, sind die Ursache, dass es gegenwärtig gegen letzteres in den Hintergrund tritt[1]).

Aus Gründen, deren Auseinandersetzung uns hier zu weit führen würde, darf ein Cadmiumelement nicht oberhalb 70° oder unterhalb 10°, ein Clarkelement nicht oberhalb 39° benutzt werden.

Die Akkumulatoren.

Da diese sog. sekundären Elemente gegenwärtig zu mancherlei Zwecken auch in den Händen des Arztes angetroffen werden, möchte ich nicht unterlassen, hier einiges über deren Eigenschaften und Handhabung mitzuteilen[2]).

Fig. 49 stellt einen Akkumulator dar. AB ist ein Glas- (bzw. Ebonit)trog, der mit verdünnter Schwefelsäure (136 Volumina chemisch reiner, konzentrierter Schwefelsäure, 1000 Volumina Wasser) gefüllt wird[3]). Die Elektroden bestehen aus Bleiplatten P_1, P_2, P_3; P_2 und P_3 sind untereinander leitend verbunden, P_1 ist durch zwischengestellte Glasstäbe von den beiden anderen Platten isoliert aufgestellt.

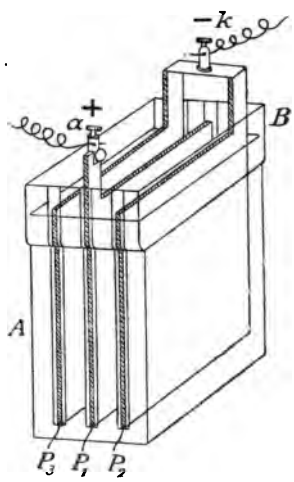


Fig. 49.

Werden die Platten in die verdünnte Schwefelsäure getaucht, so überziehen sie sich allmählich mit einer dünnen Schicht von Bleisulfat ($PbSO_4$). Soll der Akkumulator geladen werden, d. h. will man die Elektrizität, die in ihm zu späterer Benutzung aufgespeichert werden soll, in ihn hineinbringen, so verbindet man die Polschraube k mit dem negativen Pol,

[1]) Über die von der European Weston Electrical Instrument Company hergestellten Elemente siehe Jaeger, loc. cit.

[2]) Über Gebrauch und Behandlung der Akkumulatoren siehe u. a. K. Elbs, Die Akkumulatoren. 3. Aufl., Leipzig 1901. Ihre Theorie wird eingehend behandelt in F. Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators. Halle 1901.

[3]) Auf die Reinheit der Schwefelsäure ist grosser Wert zu legen; Spuren von Gold-, Platin- oder Kupferverbindungen sind dem Akkumulator sehr schädlich.

a mit dem positiven Pol einer Dynamomaschine oder einer galvanischen Batterie und lässt ihren Strom durch den Apparat gehen. Nach einer gewissen Zeit hat sich P_1 mit einer braunschwarzen Schicht von Bleisuperoxyd (PbO_2) bedeckt, während sich auf P_2 und P_3 eine solche aus mattgrauem, schwammigem Blei gebildet hat. Die Ladung wird fortgesetzt, bis in dem Akkumulator eine Gasentwicklung sichtbar ist (sogen. Sieden oder Gasen).

Die chemische Umsetzung, die während der Ladung stattfindet, lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2. \quad (1)$$

Unmittelbar nach stattgehabter Ladung beträgt die elektromotorische Kraft des Akkumulators etwa 2·6 Volt. Die Spannung fällt indes infolge von Vorgängen, die wir hier nicht näher erörtern können, bald auf 2 Volt herab, wenn man den Akkumulator sich selbst überlässt, und bleibt dann nahezu konstant, wenn der Apparat im offenen Zustande (d. h. nicht stromliefernd) stehen bleibt.

Wird der Akkumulator entladen, indem wir ihn Strom liefern lassen, so findet folgende Umsetzung statt:

$$Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2 = 2PbSO_4 + 2H_2O. \quad (2)$$

Ist die Entladung vollständig, d. h. haben wir dem Akkumulator die Elektrizität, die wir bei der Ladung in ihm aufgespeichert hatten, wieder entnommen, so befindet er sich wieder in demselben Zustande wie vor der Ladung. Ladung und Entladung eines Akkumulators sind demnach umkehrbare Vorgänge, und die beiden Gleichungen (1) und (2) lassen sich demnach in dem folgenden Schema zum Ausdruck bringen:

$$2PbSO_4 + 2H_2O \rightleftarrows Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2. \quad (3)$$

Zu beachten ist, dass die Ladungs-, bzw. Entladungsstromstärke von dem Fabrikanten für jeden Akkumulator angegeben wird; auf die Befolgung der gegebenen Vorschriften ist grosser Wert zu legen, da bei deren Nichtbeachtung der Akkumulator verdorben wird.

Wird der Apparat vorschriftsmässig entladen, so fällt die Spannung (2 Volt) äusserst langsam; ist sie auf 1·8 Volt gesunken, so ist der Akkumulator aufs neue zu laden.

Die Spannung des Akkumulators (2 Volt) ist allein bedingt durch die chemischen Prozesse, die sich in ihm abspielen: sie ist also unabhängig von den Dimensionen des Apparates, und wir können im allgemeinen sagen, dass jeder Akkumulator[1]), wenn er vollständig geladen ist, eine elektromotorische Kraft von 2 Volt besitzt.

[1]) Wir betrachten ausschliesslich den Bleiakkumulator.

Die Elektrizitätsmenge, die man in einem Akkumulator aufspeichern kann, hängt von der Gewichtsmenge der sogen. aktiven Masse des Akkumulators ab; so nennt man das Bleisuperoxyd, das die positive Elektrode, bzw. das Blei, das die negative Elektrode bedeckt. Diese Elektrizitätsmenge wird in Ampèrestunden ausgedrückt, d. h. man gibt an, während wieviel Stunden man dem betreffenden Akkumulator einen Strom von 1 Ampère entnehmen kann, bis er entladen ist. Diese Anzahl Ampèrestunden nennt man die Kapazität des Akkumulators. Ein Akkumulator, dessen Kapazität 50 Ampèrestunden beträgt, kann also während 50 Stunden einen Strom von 1 Ampère liefern, oder, was auf dasselbe hinauskommt, während 100 Stunden einen Strom von $^1/_2$ Ampère, während 150 Stunden einen solchen von $^1/_3$ Ampère.

Umgekehrt wird einem derartigen Akkumulator zur Ladung während 50 Stunden ein Strom von 1 Ampère oder während 100 Stunden ein solcher von $^1/_2$ Ampère zugeführt werden müssen[1]).

Streng genommen, erhält man bei der Entladung nicht die ganze Anzahl Ampèrestunden zurück, die ursprünglich zur Ladung verwendet worden sind, sondern meistens nur 90 bis 96 Prozent dieses Betrages (Nutzeffekt in Ampèrestunden).

Beträgt also der Nutzeffekt eines Akkumulators 90 Prozent, so bedeutet dies, dass von je 100 Ampèrestunden, die bei der Ladung verwendet worden sind, bei der Entladung 90 Ampèrestunden zurückerhalten werden.

Der Nutzeffekt der elektrischen Energie (in Wattstunden ausgedrückt) ist meistens geringer und beträgt aus Gründen, die hier nicht näher auseinandergesetzt werden können, etwa 85 Prozent.

Der innere Widerstand eines Akkumulators, der natürlicherweise mit den Dimensionen des Apparates zusammenhängt, ist sehr gering und beträgt meist nur einige Hundertstel Ohm. Während der Ladung nimmt er ab, beim Entladen steigt er.

Zu beachten ist ferner, dass jeder Akkumulator, selbst wenn er nicht benutzt wird, mit der Zeit sich von selbst entladet; dieser Vorgang findet aber sehr langsam statt, so dass gute Akkumulatoren selbst Monate nach der Ladung noch direkt benutzt werden können. Dessenungeachtet hat es sich als zweckmässig herausgestellt, jede Batterie, wenn sie längere Zeit ausser Betrieb gelassen worden war, aufs neue zu laden, ehe sie wieder in regelmässigen Gebrauch genommen wird.

---

[1]) Für die meisten Akkumulatoren beträgt die Ladezeit 5—10 Stunden, die Zeit der Entladung 4—8 Stunden.

Infolge sog. Kurzschlusses, d. h. bei Entladung eines Akkumulators mit einer grösseren Stromstärke, als er vorschriftsmässig abgeben darf, krümmen sich die Platten, und die aktive Masse löst sich davon ab, wodurch der Akkumulator vollständig zugrunde geht. Kurzschluss ist also stets aufs sorgfältigste zu vermeiden, und die Entladung soll immer stattfinden unter Einschalten des Stromstärkemessers (Ampèremeters), damit die Stärke des Entladestroms fortwährend kontrolliert werden kann.

Das Galvanometer.

Bei der Messung elektromotorischer Kräfte nach Poggendorff benutzt man ein Galvanometer als Nullinstrument, d. h. man schaltet (Seite 240) gegen die zu messende E. K. x. eine bekannte E. K. von solcher Grösse, dass durch das Galvanometer (G) kein Strom hindurchgeht.

Sehr bequem als solche Nullinstrumente zu verwenden sind u. a. die von Nalder Bros. in London verfertigten d'Arsonvalschen Spiegelgalvanometer, die sich durch grosse Empfindlichkeit auszeichnen.

Reinigen des Quecksilbers.

Da zur Herstellung von Normalelementen die Anwendung chemisch reinen Quecksilbers eine conditio sine qua non ist, will ich hier die Bereitung nach der sehr einfachen Methode von Hulett[1]) näher beschreiben.

Das zu reinigende Quecksilber wird zunächst mit einer Lösung von Merkuronitrat in verdünnter Salpetersäure geschüttelt, um den grössten Teil der fremden Metalle zu entfernen, die es verunreinigen. Darauf wird es mit Wasser abgespült und durch Erwärmen in einer Porzellanschale getrocknet.

Man gibt es dann in den Destillationsapparat, der in Fig. 50 abgebildet ist. A und E sind zwei sog. Fraktionierkolben aus Glas. A stellt man in einen eisernen Topf (P), auf dessen Boden eine Schicht Graphitpulver geschüttet ist. S ist ein Zylinder aus Asbestpappe, der das seitliche Rohr D des Kolbens A, sowie dessen Hals durchlässt. Der Topf P wird auf einen Dreifuss gesetzt und mittels eines Bunsenbrenners erhitzt. Der Hals des Kolbens A ist am oberen Ende verengt; durch diese Einschnürung geht das an seinem unteren Ende kapillar ausgezogene Glasrohr fff. Letzteres wird mittels eines Kautschukschlauches, der über den verjüngten Teil des Kolbenhalses geschoben wird, in demselben festgehalten[2]). B ist ein dickwandiger Gummischlauch, der mittels des Schraubenquetschhahnes C geschlossen werden kann.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 611 (1900).

[2]) In der Figur ist diese Anordnung nicht ganz richtig gezeichnet. Auch soll H an F angeschlossen werden, und L also nach der andern Seite gekehrt sein.

Das Rohr D (etwa $1\,^1/_2$ m lang) durchsetzt den Kautschukpfropfen K_2, der sich in dem Halse des Fraktionierkolbens E befindet. Dieser Kolben steht in Verbindung mit einer Vorlage G, die an eine Wasserstrahlluftpumpe angeschlossen wird, und die den Zweck hat, eventuell aus der Leitung zurückschlagendes Wasser aufzunehmen.

Das zu destillierende Quecksilber wird in A erhitzt; setzt man die Wasserluftpumpe in Gang und reguliert den Hahn C derart, dass ein sehr langsamer Luftstrom durch fff in das Quecksilber tritt, so findet die Destil-

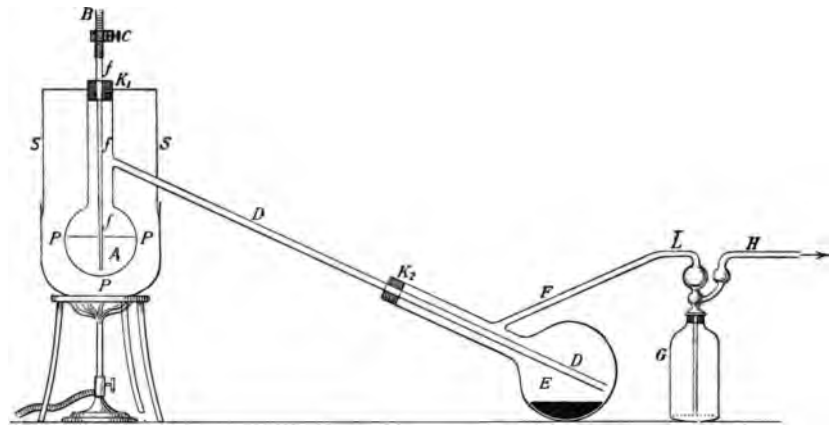


Fig. 50.

lation ohne irgend welches Stossen des Quecksilbers statt. Je nach der Luftverdünnung, die man in A erreicht, wird das Quecksilber schon bei 180—200° überdestillieren und sich im Kolben E ansammeln.

Ist die Destillation beendet, so entfernt man die kleinen Häutchen aus Metalloxyden, die mit dem Quecksilberdampf nach E gelangt sind, von dem Quecksilber, indem man es durch ein Papierfilter filtriert, in das man mittels einer Glasspitze eine Anzahl feiner Löcher gestochen hat. Das in dieser Weise hergestellte Quecksilber entspricht den hohen Anforderungen an Reinheit, die man beim Gebrauch zu elektrischen Messungen daran zu stellen hat.

Wir wollen jetzt

Die Ausführung der Messungen

mittels der beschriebenen Apparate, die in der Schaltung nach Fig. 47 aufgestellt sind, näher betrachten.

Handelt es sich z. B. darum, die elektromotorische Kraft X eines ge-

wissen Elementes zu bestimmen, so schliessen wir einen Akkumulator[1]) durch einen gewissen Widerstand AB, z. B. durch 10000 Ohm.

Von A aus geht eine Drahtverbindung zu dem Paraffin- (bzw. Ebonit-) block K, in dem sich drei mit (eventuell unreinem) Quecksilber gefüllte Näpfchen (1, 2 und 3) befinden; der Draht wird in 1 eingetaucht.

Von dem zweiten Näpfchen aus geht eine Verbindung durch das zu messende Element X an das Galvanometer G, und dieses ist durch den Draht GS mit einem Schleifkontakt verbunden, der in eine feine Spitze ausläuft und sich auf dem sogen. Brückendraht AB verschieben lässt.

Von dem Quecksilbernapf 3 geht ein Draht zu dem Normalelement (Cadmiumelement), und dieses steht, wie X, mit dem Galvanometer in leitender Verbindung.

Es ist darauf zu achten, dass gleichnamige Pole des Akkumulators, des Normalelements, sowie des Elements X in A zusammenliegen.

Verbindet man nun die Näpfchen 1 und 2 mittels eines Metallbügels, so lässt sich durch Verschieben von S auf AB ein Punkt finden, wo das Galvanometer nicht mehr ausschlägt. Ist die elektromotorische Kraft des Akkumulators E_A, die des Elements X gleich E_X, so gilt in diesem Punkte die Beziehung[2]):

$$AS : AB = E_X : E_A,$$

oder:

$$E_X = E_A \frac{AS}{AB}. \qquad (1)$$

Wäre nun die elektromotorische Kraft (E_A) des Akkumulators eine vollständig konstante Grösse, so würde jetzt E_X bekannt sein, da wir AS und AB in Millimetern auf der Brückenteilung ablesen. Da aber die elektromotorische Kraft eines Akkumulators kleinen Schwankungen unterworfen ist, so vergleichen wir noch nach der soeben beschriebenen Messung seine elektromotorische Kraft mit der (E_N) eines Normalelements: wir eichen den Akkumulator gegen das Normalelement.

Zur Ausführung dieser Eichung unterbrechen wir den Kontakt zwischen den Quecksilbernäpfchen 1 und 2 in Fig. 47 und setzen 1 mit 3 in Verbindung; sodann suchen wir wiederum die Stellung des Schleifkontakts auf dem Drahte AB, bei der das Galvanometer nicht ausschlägt. Geschieht dies in der Stellung S_1, so gilt nun die Beziehung:

---

[1]) Bzw. mehrere Akkumulatoren; es muss nämlich die elektromotorische Kraft, die sich an dieser Stelle im Stromkreis befindet, stets grösser sein, als die zu messende elektromotorische Kraft. Je nach der Grösse der letzteren wird man also einen Akkumulator oder deren mehrere benutzen.

[2]) Vgl. z. B. G. Wiedemann, loc. cit. 1, 681.

$$AS_1 : AB = E_N : E_A,$$

oder:
$$E_A = \frac{AB}{AS_1} E_N. \qquad (2)$$

Wir kennen jetzt also die elektromotorische Kraft des Akkumulators im Moment der Messung (E_A), ausgedrückt in der des Normalements (E_N). Setzen wir den Wert von E_A aus (2) in Gleichung (1) ein, so finden wir:

$$E_X = \frac{AB}{AS_1} E_N \frac{AS}{AB},$$

$$E_X = \frac{AS}{AS_1} E_N.$$

Da nun AS, AS_1, sowie E_N bekannt sind, kennen wir auch den Wert von E_X.

Da ein ausgespannter Draht AB von 10000 Ohm eine Länge haben müsste, die im Gebrauch zuweilen zu grossen Unbequemlichkeiten Anlass gibt, kann man statt dessen zwei Präzisionsrheostaten (R_1 und R_2, Fig. 51) benutzen, die hintereinander geschaltet werden und je 10000 Ohm Widerstand besitzen. In den ersten Rheostaten setzt man sämtliche Stöpsel ein, d. h. man schaltet den gesamten Widerstand aus, während durch Ziehen sämtlicher Stöpsel des zweiten Rheostaten dort 10000 Ohm eingeschaltet werden.

Wird nun durch Ziehen eines Stöpsels in R_1 ein gewisser Widerstand eingeschaltet, so bringt man den korrespondierenden Stöpsel in R_2 an seine Stelle, d. h. erniedrigt dort den Widerstand um denselben Betrag. Die Summe der Widerstände (AB in Fig. 47) bleibt in dieser Weise konstant (10000 Ohm), während der in R_1 (der dem Drahtende AS in Fig. 47 entspricht) beliebig geändert werden kann, und das kommt auf dasselbe hinaus, wie ein Verschieben des Schleifkontakts S längs des Drahtes AB.

Die in Fig. 51 (Seite 240) dargestellte Schaltung ist sehr bequem, wenn es sich um die Messung der E. K. einer grösseren Zahl Elemente handelt. Die zu messenden Elemente e e e e... werden in einen Thermostaten Th eingehängt. Der positive Pol sämtlicher Elemente wird durch kleine Quecksilbernäpfe (in der Figur durch kleine schwarze Punkte angedeutet) mit einer Drahtschiene leitend verbunden, die durch einen Draht mit dem Galvanometer G in Verbindung steht. Von den negativen Polen führen Leitungen zum Paraffinblock S, der in kleinen Höhlungen etwas Quecksilber enthält. Das mittlere Loch des Blocks, das mit dem Rheostaten R_2 in leitender Verbindung steht, lässt sich durch einen Drahtbügel mit jedem der kleinen Quecksilbernäpfe in Verbindung setzen. Dadurch kann jedes beliebige zu messende Element eingeschaltet werden. Der

Ausschlag des Spiegelgalvanometers wird mit Hilfe des Fernrohres F auf einer Skala abgelesen. Letztere wird durch eine elektrische Glühlampe beleuchtet. E ist eine Akkumulatorenbatterie.

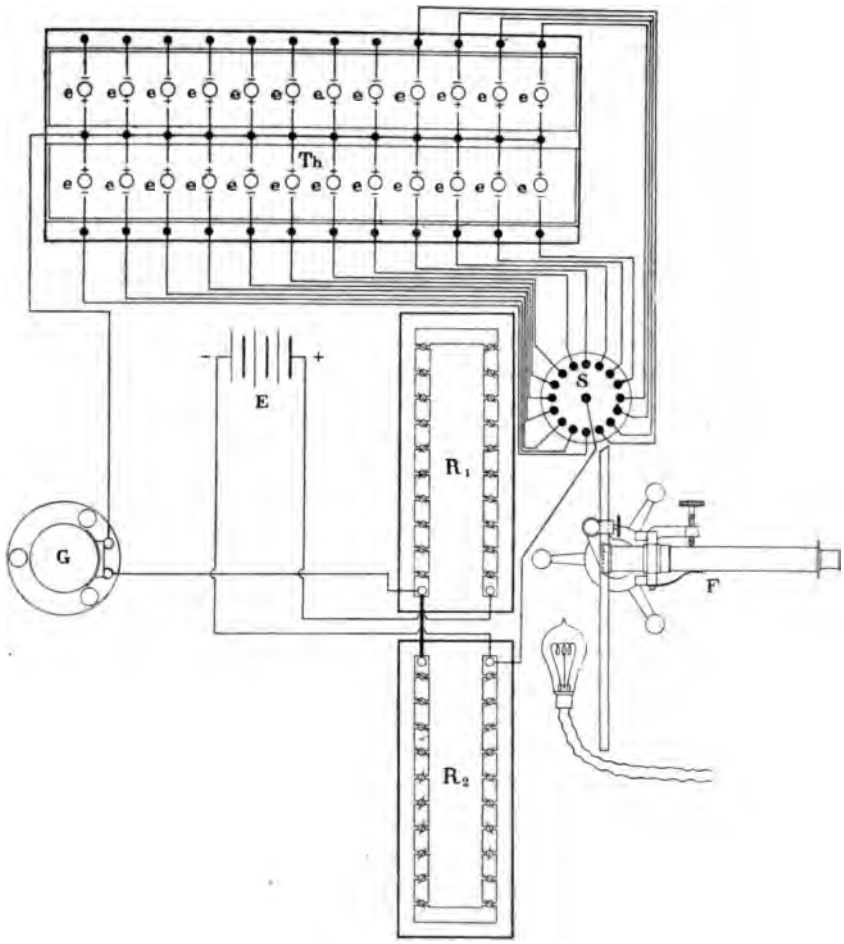


Fig. 51.

Es handle sich nun z. B. darum, die elektromotorische Kraft eines Daniell-Elements zu bestimmen.

In den Widerstandssatz R_1 wird ein Widerstand geschaltet von 5452·8 Ohm (= AS),
„ „ „ R_2 „ „ „ „ „ 4547·2 „ (= SB).

Das Galvanometer sei dann stromlos, also:

$$E_{Daniell} = \frac{5452{\cdot}8}{10000} E_A.$$

Zur Eichung des Akkumulators (Bestimmung von E_A) wird er mit einem Cadmiumnormalelement verglichen, dessen Temperatur 25° ist. Dann ist:

$$E_N = 1{\cdot}0184 \text{ Volt (vgl. Seite 232).}$$

In den Widerstandssatz R_1 wurde geschaltet ein Widerstand von 5141·8 Ohm (= AS_1),
„ „ „ R_2 „ „ „ „ „ 4858·2 „ (= S_1B).

Das Galvanometer zeigte hierbei keinen Strom mehr an.

Dann ist: $$E_A = \frac{10000}{5141{\cdot}8} E_N = \frac{10000}{5141{\cdot}8} 1{\cdot}0184 \text{ Volt},$$

also (siehe oben):

$$E_{Daniell} = \frac{5452{\cdot}8}{5141{\cdot}8} 1{\cdot}0184 \text{ Volt} = 1{\cdot}0799 \text{ Volt}.$$

In vielen Fällen, die auch für den Physiologen Bedeutung haben können[1]), gilt es, die Potentialdifferenz festzustellen, die zwischen einer gewissen Metallelektrode und der Lösung eines Elektrolyten besteht, das sogen. Einzelpotential der betreffenden Metallelektrode. So kann es z. B. wichtig sein, die Potentialdifferenz kennen zu lernen, die (bei bekannter Temperatur) zwischen Kupfer und einer Kupfersulfatlösung von bekannter Konzentration herrscht. Wir wählen eine normale Kupfersulfatlösung.

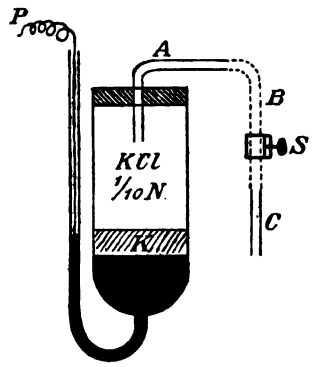


Fig. 52.

Zur Feststellung dieser Differenz verbindet man das „Halbelement" Kupfer-Kupfersulfatlösung mit einer sogen. Normalelektrode[2]), die in Fig. 52 abgebildet ist.

Sie besteht aus einem 2 cm weiten Glasrohr, an das eine Glaskapillare angeschmolzen ist. In das weite Rohr gibt man chemisch reines Quecksilber (vgl. Seite 236) und taucht in dasselbe durch die Kapillare einen Platindraht P[3]).

Auf das Quecksilber schichtet man feingepulvertes Kalomel (K) [HgCl] und hierauf eine normale Lösung von Chlorkalium, die also pro Liter 74·6 g KCl enthält[4]). Das weite Rohr wird mit einem Gummistopfen

[1]) Vgl. z. B. Oker-Blom, Pflügers Archiv 84, 191 (1901).

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Auflage, II. 1, 947 (1893). Coggeshall, Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 62 (1895). Richards, ibid. 24, 39 (1897). Willsmore, ibid. 35, 291 (1900). Ostwald, ibid. 35, 333 (1900). Ausführliche Literaturangaben findet man bei Palmaer, Zeitschr. f. physik. Chemie 59, 187 (1907).

[3]) Über andere Formen der Normalelektrode vgl. R. Lorenz, Elektrochemisches Praktikum, Göttingen 1901, S. 163. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch physikochemischer Messungen, 2. Aufl., Leipzig 1902.

[4]) Da die Normalelektrode gewissen Störungen unterworfen ist, benutzt man in neuester Zeit die sogen. Dezinormalelektrode, in der statt einer $^1/_1$-norm. Chlorkaliumlösung eine $^1/_{10}$-norm. Lösung dieses Salzes zur Verwendung kommt. Die elektromotorische Kraft dieser Elektrode ist — 0·613 Volt.

verschlossen, das von einem Glasrohr durchsetzt wird. Dieses Rohr taucht in die Chlorkaliumlösung und ist damit gefüllt. Es steht in Verbindung mit einem Gummischlauch B, der mittels eines Schraubenquetschhahnes S geschlossen werden kann.

Die elektromotorische Kraft der Normalelektrode beträgt — 0·560 Volt; das Quecksilber bildet den positiven, das Chlorkalium den negativen Pol. Das Glasrohr C wird nun in die betreffende Kupfersulfatlösung getaucht, nachdem es gleichfalls mit der Chlorkaliumlösung angefüllt worden ist. In dieser Weise entsteht ein galvanisches Element der folgenden Zusammensetzung:

$$Cu - n.\,CuSO_4 - n.\,KCl - HgCl - Hg,$$

dessen elektromotorische Kraft in beschriebener Weise in der Poggendorffschen Kombination bestimmt werden kann.

Die Potentialdifferenz zwischen dem Kupfer und der Kupfersulfatlösung lässt sich nun unter Beachtung der folgenden Regeln berechnen[1]):

1. Man versteht unter Anode stets denjenigen Pol, bei dem die positive Elektrizität in die Flüssigkeit eines Elements eintritt, falls dasselbe kurz geschlossen wird.

2. Man bestimmt bei Messung der Kombination: Normalelektrode | zu bestimmendes Einzelpotential die positive Stromrichtung.

3. Man schreibt die Formel der gemessenen Kombination derart auf, dass die Anode voransteht.

4. Man berechnet nunmehr das gewünschte Einzelpotential nach der Formel:

$$+E = e_a - e_k,$$

worin E die gemessene elektromotorische Kraft der ganzen Kette (beide Halbelemente miteinander kombiniert), e_a das Einzelpotential der Anode, e_k das Einzelpotential der Kathode vorstellt.

Bei dieser Rechnung wird die unbekannte Potentialdifferenz (also entweder e_a oder e_k) = X gesetzt, und die Normalelektrode ist stets mit ihrem negativen Vorzeichen in obige Gleichung einzusetzen. Z. B. in der Kombination Kupfer—$^1/_1$-norm. Kupfersulfat—$^1/_1$-norm. Normalelektrode fliesst der Strom (bei Kurzschluss im Element) vom Quecksilber zum Kupfer. Das Element besitzt eine elektromotorische Kraft von 0·025 Volt.

Da Hg Anode ist, schreiben wir:

$$\underbrace{Hg\,.\,HgCl \mid KCl}_{e_a} - \underbrace{CuSO_4 \mid Cu}_{e_k} = 0{\cdot}025$$

und erhalten die Gleichung:

$$-0{\cdot}560 - X = 0{\cdot}025,$$

also:

$$X = -0{\cdot}585 \text{ Volt.}$$

---

[1]) Vgl. Lorenz, loc. cit. 167.

Siebzehnter Vortrag.

Elektromotorische Wirkungen (Fortsetzung).

Die Theorie der galvanischen Elemente.

Wie bereits früher angedeutet wurde, ist von Nernst (1889) eine Theorie der galvanischen Elemente ausgearbeitet worden, der die Theorien des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Dissoziation zugrunde liegen, und die nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ die Erscheinungen auf diesem Gebiete erklärt. Sie gibt uns Aufschluss darüber, wie die elektromotorische Kraft der sog. umkehrbaren (reversiblen) Ketten zustande kommt, enthält also die Lösung des Problems, das die Physiker und Chemiker seit Voltas Zeiten stets lebhaft beschäftigt hat.

Zur Entwicklung des Begriffs „umkehrbare Kette" denken wir uns ein Daniellelement, dessen Stromkreis durch Verbinden der beiden Pole mittels eines Metalldrahtes hergestellt wird; in diesen Schliessungsbogen schalten wir ein anderes Element derartig ein, dass die gleichnamigen Pole der beiden Elemente miteinander verbunden sind. Ist nun die elektromotorische Kraft des Daniellelements grösser als die des zweiten Elements, so wird das Daniellelement seinen Strom durch das neue Element senden. Sind 96540 Coulombs durch das Element geflossen, so wird im Daniellelement 1 Grammäquivalent Kupfer auf der Kupferplatte niedergeschlagen sein, während 1 Grammäquivalent Zink in Lösung getreten ist; wir wissen ja, dass 96540 Coulombs sich nur mit einem Grammäquivalent eines beliebigen Elements (in diesem Falle dem Kupfer der Kupfersulfatlösung, bzw. dem Zink der Zinksulfatlösung) zusammen bewegen können. Ersetzen wir die zweite Kette durch eine solche, deren elektromotorische Kraft grösser ist, als die des Daniells, so wird jetzt der Strom in entgegengesetzter Richtung durch das Daniellelement gehen. Lassen wir wiederum 96540 Coulombs durchgehen, so wird sich jetzt 1 Grammäquivalent Kupfer von der Kupferplatte auflösen und 1 Grammäquivalent Zink aus der Zinksulfatlösung auf der Zinkplatte niederschlagen.

Nach diesem Vorgang ist das Daniellelement wieder in demselben Zustande, in dem es ursprünglich gewesen ist. Die elektromotorische Kraft des Elements hat sich nicht geändert, da die Elektroden und die Elektrolyte, in denen sie sich befinden, ganz unverändert geblieben sind.

Wir nennen nun das Daniellelement ein umkehrbares (reversibles) Element; das Charakteristische einer solchen Kette ist, dass die elektromotorische Kraft derselben sich nicht ändert, wenn man durch eine solche Kette einen Strom gehen lässt in einer Richtung, die entgegengesetzt ist der Richtung des Stromes, den das Element bei seiner Betätigung selbst liefert.

Um nun die elektromotorische Kraft einer derartigen Kombination berechnen zu lernen, wollen wir zunächst Nernst[1]) folgen in der Entwicklung des Begriffes der „elektrolytischen Lösungstension", von Ostwald „elektrolytischer Lösungsdruck" genannt.

Bringt man Wasser in einen allseitig geschlossenen Raum, so verdampft es, d. h. es entstehen Wassermolekeln, die sich im Raume über der Flüssigkeit ansammeln; bei bestimmter Temperatur tritt Gleichgewicht ein zwischen dem Wasser und dem Wasserdampf, sobald letzterer einen bestimmten Druck (Maximalspannung bei der betreffenden Temperatur) erreicht hat.

Nernst weist nun darauf hin, dass, falls wir mit van't Hoff annehmen, dass die Molekeln eines Stoffes, der in einem Lösungsmittel gelöst ist, sich hierin unter einem bestimmten Drucke befinden (osmotischer Druck des gelösten Stoffes), wir jedem Stoffe, der sich mit einem Lösungsmittel in Berührung befindet, eine gewisse Spannung zuzuschreiben haben, mit der er in Lösung zu gehen bestrebt ist. Bringen wir z. B. Zucker (bzw. irgend ein Salz) in reines Wasser, so werden die Zucker(Salz)molekeln in dieses Lösungsmittel hineingetrieben; das reine Wasser verhält sich den Zucker(Salz)molekeln gegenüber wie ein Vakuum.

Diese Spannung, mit der die Molekeln in Lösung zu gehen bestrebt sind, nennt man die Lösungstension (den Lösungsdruck) des betreffenden Stoffes.

Die Molekeln werden nicht mehr in Lösung gehen können, mit anderen Worten, es wird Gleichgewicht zwischen der entstehenden Lösung und dem am Boden liegenden festen Stoffe eintreten, sobald der osmotische Druck, den die gelösten Molekeln ausüben, gleich der Lösungstension geworden ist, die sie in die Lösung treibt.

Diese Betrachtungen sind nun von Nernst auch auf den Fall ausgedehnt worden, wo es sich um den Übergang von Stoffen in den Ionenzustand handelt.

Die Metalle, sowie der Wasserstoff, können nur positive Ionen liefern, Chlor, Brom, Jod usw. nur negative.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 129 (1889).

Tauchen wir ein Metall in eine verdünnte wässerige Salzlösung dieses Metalles (z. B. Zink in Zinksulfatlösung), so wird das Metall seine Ionen mit einer gewissen Lösungstension (der elektrolytischen Lösungstension) in die Lösung zu senden bestrebt sein. Diesem Drucke widersetzt sich der osmotische Druck der Metallionen, die bereits in der Lösung vorhanden sind. Ist die elektrolytische Lösungstension des Metalls P, der osmotische Druck der Metallionen in der Lösung p, so werden, wenn $P > p$, im ersten Augenblick der Berührung eine Anzahl positiver Metallionen in Lösung treten; infolgedessen erhält die Lösung eine positive Ladung; gleichzeitig wird sich das Metall negativ laden. Die negative Elektrizität an der Metalloberfläche wird die positiven Ionen der Lösung anziehen, und demzufolge wird sich an der Berührungsfläche zwischen dem Metall und der Lösung eine sog. elektrische Doppelschicht ausbilden. Da nun das Metall negativ, die Lösung aber positiv geladen ist, wird diese Doppelschicht derart wirken, dass sie die Metallionen aus der Lösung zum Metall treibt, wo sie dann ihre Ladungen abgeben und in den neutralen metallischen Zustand übergehen; die Doppelschicht wirkt der Lösungstension des Metalls also entgegen. Es wird nun Gleichgewicht zwischen diesen in entgegengesetzter Richtung wirkenden Kräften eintreten, sobald beide gleichgross sind. Die Wirkung dieser beiden Kräfte erzeugt eine Potentialdifferenz (elektromotorische Kraft) zwischen dem Metall und der Lösung.

Ist $P > p$, die Lösung also positiv gegen das Metall, so wird die entstehende elektromotorische Kraft derart wirken, dass ein elektrischer Strom entsteht, der von dem Metall zur Lösung gerichtet ist.

Ist $P < p$, so werden die Metallionen aus der Lösung an das Metall herantreten und dort zur Abscheidung gelangen: das Metall ladet sich der Lösung gegenüber positiv. Die positive Ladung des Metalls wird die negativen Ionen der Lösung anziehen, und demzufolge wird sich wiederum eine elektrische Doppelschicht ausbilden, jetzt aber im umgekehrten Sinne wie vorhin. Die Metallionen werden sich so lange aus der Lösung abscheiden, bis die Abstossung dieser Ionen durch das positiv geladene Metall gleich dem osmotischen Drucke ist, der sie aus der Lösung zu entfernen bestrebt ist. Das Resultat dieser Wirkung ist das Entstehen einer Potentialdifferenz (elektromotorischen Kraft) zwischen dem Metall und der Lösung. Der jetzt entstehende Strom wird von der Lösung zum Metall gehen.

Ist schliesslich $P = p$, d. h. befindet sich auch im ersten Augenblicke der Berührung das Metall mit der Lösung im Gleichgewicht, so tritt zwischen beiden keine Potentialdifferenz auf.

Jedes Metall besitzt bei bestimmter Temperatur eine bestimmte elektrolytische Lösungstension.

Untersucht man die elektrolytischen Lösungstensionen verschiedener Metalle (die Methode, nach der es stattfinden kann, können wir hier nicht näher erörtern), so ergibt sich, dass Aluminium, Eisen, Nickel, Magnesium, Zink und Cadmium sich stets negativ laden, wenn man sie mit den Lösungen ihrer Salze in Berührung bringt, d. h. dass ihre elektrolytische Lösungstension grösser ist als der osmotische Druck des Metallions in jeder beliebigen Lösung, die von diesen Salzen hergestellt werden kann. Dies ist der Tatsache zuzuschreiben, dass die Löslichkeit dieser Salze niemals einen so hohen Wert erreicht, dass der osmotische Druck der Metallionen der betreffenden Lösungen der sehr grossen elektrolytischen Lösungstension des Metalles gleich werden kann.

Quecksilber, Kupfer, Gold, sowie Silber laden sich positiv, wenn man sie in die Lösungen ihrer Salze eintaucht, da die elektrolytische Lösungstension dieser Metalle so gering ist, dass sie meistens niedriger ist als der osmotische Druck ihrer sich in Lösung befindenden Metallionen.

Nur bei äusserst verdünnten Lösungen würde es möglich sein, dass der osmotische Druck der Metallionen niedriger würde als die betreffende elektrolytische Lösungstension, und in einem solchen Falle würde sich das Metall in einer derartigen Lösung negativ laden[1]).

Nernst hat nun auf thermodynamischem Wege nachgewiesen, dass man die Potentialdifferenz, die sich zwischen einem Metalle und der verdünnten wässerigen Lösung eines seiner Salze herstellt, durch folgende Gleichung darstellen kann:

$$E = \frac{0{\cdot}000985}{n} T \log \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

Hierin ist E die Potentialdifferenz in Volts, n die Valenz des betreffenden Elektrodenmetalles, also für eine Zinkelektrode gleich 2, für eine solche aus Lithium gleich 1. T ist die Temperatur der Elektrode (bzw. der Lösung) in absoluter Zählung; P stellt die elektrolytische Lösungstension des Elektrodenmetalles dar, p den osmotischen Druck der Metallionen in der Lösung.

---

[1]) Auf die Feststellung der Grösse der elektrolytischen Lösungstension verschiedener Metalle kann hier nicht näher eingegangen werden. Die Rechnung ergibt, dass dieser Druck bei Zimmertemperatur für Metalle wie Zink, Cadmium usw. ausserordentlich hoch, für Gold, Silber usw. aber ausserordentlich niedrig ist. So beträgt derselbe in normaler Lösung nach Neumann, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 193 (1894) z. B. für Zink $9{\cdot}9 \cdot 10^{18}$ Atmosphären, für Silber $2{\cdot}3 \cdot 10^{-17}$ Atmosphären, d. h., wenn wir eine Zinkstange bei Zimmertemperatur in eine Zinksulfatlösung tauchen, die pro Liter 80·7 g $ZnSO_4$ enthält, so werden die Zinkionen mit einem Druck von $9{\cdot}9 \cdot 10^{18}$ Atmosphären in die Lösung getrieben.

Kennt man die Valenz (n), die elektrolytische Lösungstension (P) des Zinks und den osmotischen Druck der Zinkionen einer verdünnten Zinksulfatlösung bei der absoluten Temperatur T, so lässt sich mittels dieser Nernstschen Gleichung die Potentialdifferenz in Volts berechnen, die zwischen der Elektrode und der Lösung besteht.

Betrachten wir ein durch einen Kupferdraht geschlossenes Daniellelement, das nach dem Schema:

Kupfer — verdünnte Kupfersulfatlösung — verdünnte Zinksulfatlösung — Zink

zusammengesetzt ist, so setzt sich seine elektromotorische Kraft aus folgenden Potentialdifferenzen zusammen:

a. Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Zink,
b. „ „ Kupfer und Kupfersulfatlösung,
c. „ „ Kupfersulfatlösung und Zinksulfatlösung,
d. „ „ Zinksulfatlösung und Zink.

Nun sind die unter a und c genannten Potentialdifferenzen gegen die unter b und d angegebenen sehr gering, so dass wir der Hauptsache nach nur auf die beiden letztgenannten zu achten haben.

Nach unserer Gleichung (1) beträgt der Potentialunterschied zwischen dem Kupfer und der Kupfersulfatlösung (E_k):

$$E_k = \frac{0{\cdot}0001985}{n_k} T \log \frac{P_k}{p_k},$$

worin n_k die Valenz des Kupfers ($n_k = 2$), P_k dessen elektrolytische Lösungstension bei der absoluten Temperatur T, p_k der osmotische Druck der Kupferionen in der Kupfersulfatlösung bei dieser Temperatur und T die absolute Temperatur des Daniellelements ist.

In derselben Weise gilt für den Potentialunterschied zwischen der Zinkelektrode und der Zinksulfatlösung (E_z):

$$E_z = \frac{0{\cdot}0001985}{n_z} T \log \frac{P_z}{p_z}.$$

Die elektromotorische Kraft des Daniellelements (E) ist nun:

$$E = E_z - E_k = \frac{0{\cdot}0001985}{n_z} T \log \frac{P_z}{p_z} - \frac{0{\cdot}0001985}{n_z} T \log \frac{P_k}{p_k},$$

oder, da $n_z = n_k = 2$ ist:

$$E = 0{\cdot}0000990\ T \left(\log \frac{P_z}{p_z} - \log \frac{P_k}{p_k} \right). \qquad (1)$$

Einfacher wird die Anwendung der Gleichung (1), falls wir es mit einer sogenannten Konzentrationskette zu tun haben.

Gibt man in zwei Bechergläser verschieden konzentrierte, jedoch verdünnte Lösungen irgend eines Metallsalzes, z. B. von Silbernitrat, und taucht in diese Lösungen Silberplatten ein, während ein mit Silbernitratlösung gefüllter gleichschenkliger Heber die beiden verdünnten Lösungen miteinander verbindet, so entsteht eine solche Konzentrationskette.

Verbinden wir die beiden Silberplatten mittels eines Metalldrahts, so entsteht ein Strom. Der Vorgang, der in der Kette stattfindet, ist nun

folgender: das Silber wird infolge seiner elektrolytischen Lösungstension in Lösung zu gehen bestrebt sein. In der verdünnteren Silbernitratlösung ist der osmotische Druck der Silberionen geringer als in der konzentrierten Lösung. Der osmotische Druck wird sich somit in der verdünnten Lösung der Lösungstension der Silberelektrode weniger widersetzen können als in der konzentrierten Lösung. Die Elektrode in der verdünnten Lösung wird ihre positiven Ionen in die Lösung senden und sich selbst negativ laden, während sich auf der Silberelektrode in der konzentrierten Lösung Silberionen aus der Lösung niederschlagen werden. Infolge dieses Vorganges wird die Konzentration der verdünnten Lösung zunehmen, die der konzentrierten Lösung abnehmen, und dies wird so lange dauern, bis beide Lösungen dieselbe Konzentration erreicht haben.

Der Strom wird in der Kette von der verdünnten zur konzentrierten Lösung gehen, also im Schliessungsdraht in umgekehrter Richtung.

Die elektromotorische Kraft einer derartigen Kette setzt sich aus drei Summanden zusammen:

a. der Potentialdifferenz (E_1) zwischen der ersten Silberelektrode und der verdünnten Lösung,

b. der Potentialdifferenz (E_2) zwischen der zweiten Silberelektrode und der konzentrierten Lösung,

c. der Potentialdifferenz (E_3) zwischen den beiden Lösungen.

Wenden wir auf die Potentialdifferenzen E_1 und E_2 die Gleichung (1) an, so ergibt sich, dass:

$$E_1 = \frac{0{\cdot}0001985}{n_s} T \log \frac{P_s}{p_v} \text{ Volt}$$

und:

$$E_2 = \frac{0{\cdot}0001985}{n_s} T \log \frac{P_s}{p_k} \text{ Volt},$$

worin n_s die Valenz des Silbers ($= 1$), P_s die elektrolytische Lösungstension dieses Metalls bei der absoluten Temperatur T der Kette ist, p_k den osmotischen Druck der Silberionen in der konzentrierteren, p_v den in der verdünnteren Lösung bedeutet.

Der Wert E_3, den man auf einem von Nernst und Planck angegebenen Wege, auf den wir hier nicht näher eingehen können, berechnen kann, ist gering gegen E_1 und E_2 und soll hier vernachlässigt werden.

Die elektromotorische Kraft der Kette ist dann:

$$E = E_1 - E_2 = \frac{0{\cdot}0001985}{n_s} T \left(\log \frac{P_s}{p_v} - \log \frac{P_s}{p_k} \right) \text{ Volt},$$

oder:

$$E = \frac{0{\cdot}0001985}{n_s} T \log \frac{P_k}{p_v} \text{ Volt}. \qquad (2)$$

Die elektromotorische Kraft ist also nur abhängig von dem Verhältnis der osmotischen Drucke (p_k und p_v) der Metallionen in den beiden Lösungen und von der Valenz (n_s) des Metalls, unabhängig aber von den negativen Ionen der Lösungen und von der Natur des Elektrodenmetalls.

Ferner ist zu beachten, dass, falls die benutzten Lösungen sehr verdünnt sind, das Verhältnis der osmotischen Drucke $\left(\frac{p_k}{p_v} \right)$ durch das der Konzentrationen (Anzahl Mole pro Liter) ersetzt werden kann.

Ist z. B. die verdünntere der beiden Lösungen $^1/_{100}$-norm., die konzentriertere $^1/_{10}$-norm., so können wir das Verhältnis $\frac{pk}{pv}$ ersetzen durch $\frac{^1/_{10}}{^1/_{100}} = 10$, also $\log . \frac{pk}{pv} = \log 10 = 1$.

Sind die Lösungen nicht dermassen verdünnt, dass man den gelösten Stoff als vollständig dissoziiert betrachten kann, so lässt sich durch Messung des Dissoziationsgrades bestimmen, wieviel Metallionen pro Liter vorhanden sind.

So wurde z. B. von Nernst für die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette, die nach dem Schema:

Silber — $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$-Lösung — $^1/_{100}$-norm. $AgNO_3$-Lösung — Silber

zusammengesetzt war, bei 18° (T = 291), (n = 1) gefunden: 0·0604 Volt[1]), während die Berechnung 0·057 Volt liefert, wenn man beachtet, dass die Messung der Leitfähigkeit der betreffenden Lösungen ergeben hatte, dass das darin vorhandene Salz nicht völlig dissoziiert ist.

Galeotti[2]) benutzte eine derartige Konzentrationskette, um die Frage zu lösen, ob sich in den Salzlösungen der Schwermetalle durch Zusatz von Albumin (bzw. von anderen kolloidalen Stoffen) die Konzentration der Metallionen ändert. Mit dieser Frage hängt z. B. das biologisch wichtige Problem zusammen, inwiefern das toxische und desinfizierende Vermögen einer Salzlösung, das ja zum grössten Teil von der Konzentration der Metallionen abhängt (vgl. Seite 184), sich ändert, wenn man die betreffende Lösung mit Albumin (bzw. mit einem andern kolloidalen Stoff) vermischt.

Folgende Überlegung möge zeigen, wie diese Frage sich durch die Messung der E. K. einer geeignet zusammengesetzten Konzentrationskette beantworten lässt: denkt man sich eine galvanische Kette nach dem Schema zusammengesetzt.

Silberelektrode	$AgNO_3$-Lösung $^1/_{10}$-n.	$AgNO_3$-Lösung $^1/_{10}$-n.	Silberelektrode

so wird die E. K. dieser Kette gleich Null sein, da ja die Konzentration der Silberionen in beiden Lösungen dieselbe ist.

Setzen wir nun der einen Silberlösung eine gewisse Menge Albumin zu, und sorgen wir dafür, dass durch Wasserentziehung das Volumen dieser Lösung unverändert bleibt, so wird, falls sich durch den Albuminzusatz der Dissoziationsgrad des gelösten Silbersalzes ändert, damit auch eine Änderung der E. K. der Kette verbunden sein; es ändert sich dann gleichfalls der osmotische Druck der Silberionen in der betreffenden Lösung.

---

[1]) Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen ist hier in Rechnung gebracht worden.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 42, 330 (1904).

Umgekehrt wird die Messung der E. K. der nach dem Albuminzusatz entstandenen Kette es ermöglichen, die Konzentration der Silberionen in der Albuminsilberlösung zu berechnen.

Wir wissen ja, dass

$$E = \frac{0{\cdot}0001985}{n_s} T \log . \frac{p_k}{p_v},$$

worin p_k den osmotischen Druck der Silberlösung in der $^1/_{10}$-norm. Silbernitratlösung und p_v diesen Druck in der albuminhaltigen Lösung bedeutet. Da der osmotische Druck den betreffenden Konzentrationen c_k und c_v proportional ist, können wir auch schreiben:

$$E = \frac{0{\cdot}0001985}{n_s} T \log . \frac{c_k}{c_v},$$

$n_s = 1$; arbeiten wir bei 18°, so ist $T = 291$ und:

$$E = 0{\cdot}0001985 \,.\, 291 \log . \frac{c_k}{c_v},$$

oder:

$$E = 0{\cdot}0578 \log . \frac{c_k}{c_v}.$$

Hieraus ergibt sich:

$$\log c_v = \log . c_k - \frac{E}{0{\cdot}0578}.$$

Da c_k bekannt ist, und wir E durch direkte Messung ermitteln können, ist c_v berechenbar.

Galeotti fand nun, dass in albuminhaltigen Lösungen mit gleichem $AgNO_3$-Gehalt die Konzentration der Silberionen eine Funktion der Konzentration des Albumins ist, d. h., dass sich die Konzentration der Silberionen (innerhalb gewisser Grenzen) mit der Menge des zugesetzten Albumins ändert.

In der soeben behandelten Konzentrationskette wurden die Elektroden von Metallen gebildet. Es lassen sich nun aber auch derartige Ketten konstruieren, in denen Gase als Elektroden funktionieren. Es entstehen dann sog. Gasketten, deren Studium für die Elektrochemie von ganz hervorragender Bedeutung gewesen ist. An dieser Stelle wollen wir sie nur insoweit betrachten, als ihre Kenntnis auch für physiologische Probleme von Wichtigkeit ist.

Denken wir uns eine Wasserstoffelektrode (wie man eine derartige Elektrode für praktische Zwecke herstellt, werden wir sogleich auseinandersetzen), die in einen Elektrolyten eintaucht, der Wasserstoffionen enthält, und eine zweite vollkommen gleiche Elektrode, die sich in einem Elektrolyten befindet, in dem gleichfalls Wasserstoffionen vorkommen, jedoch in einer anderen Konzentration als in der ersten Lösung. Werden nun beide Lösungen mittels eines gleichschenkligen, mit einem Elektrolyten gefüllten Hebers in Verbindung gesetzt, so haben wir eine Konzentrationskette, die der früher beschriebenen Silbernitratkette vollständig analog ist. Wählen

wir als Elektrode, in denen sich die Wasserstoffelektroden befinden, zwei verschieden konzentrierte Säurelösungen (das sind also Lösungen, deren Wasserstoffionenkonzentration eine verschiedene ist), und schliessen wir den Stromkreis, so wird der gasförmige Wasserstoff der in der verdünnten Lösung befindlichen Elektrode vermöge seiner Lösungstension in Lösung treten, da sich der osmotische Druck der Wasserstoffionen in dieser Lösung der elektrolytischen Lösungstension der Elektrode weniger widersetzt, als in der konzentrierten Lösung. In letzterer wird eine entsprechende Menge Wasserstoffionen aus der Lösung an die Elektrode herantreten und sich dort entladen, d. h. in den elektrisch neutralen (gasförmigen) Zustand übergehen.

Die verdünntere Lösung wird also bestrebt sein, sich in bezug auf Wasserstoffionen zu konzentrieren, während in der konzentrierteren Lösung der umgekehrte Vorgang stattfinden wird. Sobald beide Lösungen die nämliche Wasserstoffionenkonzentration erreicht haben werden, wird die Kette stromlos werden.

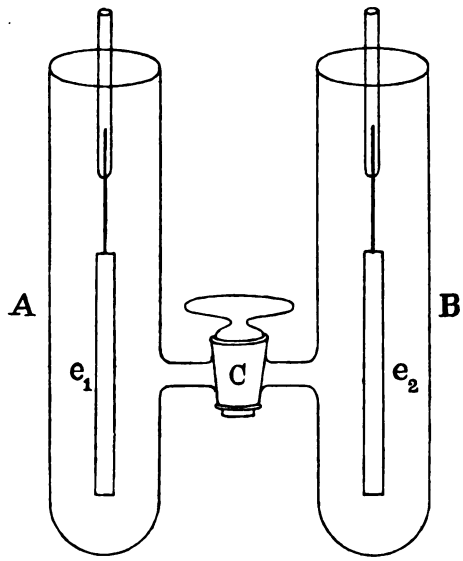


Fig. 53.

Was nun die praktische Anordnung einer derartigen Kette betrifft, so lassen sich Wasserstoffelektroden darstellen, indem man zwei platinierte (vgl. Seite 153) Platinbleche (bzw. zwei ausgeglühte, blanke Palladiumbleche) mit Wasserstoff beladet[1]). Bekanntlich haben sowohl Palladium wie auch Platinschwarz die Eigenschaft, gasförmigen Wasserstoff in grosser Menge festzuhalten, zu adsorbieren. Eine derartige Elektrode verhält sich nun elektromotorisch, als ob man eine Platte aus gasförmigem Wasserstoff vor sich hätte.

Fig. 53 stellt eine Wasserstoffkette dar.

Der Apparat besteht aus zwei Glasröhren A, deren Durchmesser 1·7 cm, und deren Länge 8 cm beträgt. Diese Röhren, die etwa 20 ccm Flüssigkeit enthalten, sind durch ein mit einem Hahn (C) versehenes Quer-

[1]) Vgl. Böttger, Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 253 (1897). Wilsmore, ibid. **35**, 291 (1900). Bose, ibid. **38**, 1 (1901); **34**, 701 (1900). Höper, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 419 (1899). Czepinsky, ibid. **30**, 1 (1902).

stück verbunden, dessen innerer Durchmesser 0·7 cm beträgt. Dieser Hahn trennt die in den beiden Gliedern des Apparates enthaltenen Flüssigkeiten bis zur Zeit der Ablesung am Galvanometer in der Poggendorffschen Kombination vollständig voneinander, um einer Diffusion vorzubeugen. In die Röhre A tauchen die mit Platinschwarz überzogenen Platinbleche BB. Letztere sind 1 cm breit und 7 cm lang. Der angeschweisste Platindraht geht in einer Entfernung von 3 cm vom Platinblech in eine enge, mit Quecksilber gefüllte Glasröhre von 3 mm Durchmesser hinein, deren untere Öffnung um den Draht herum mit Schmelzglas abgeschlossen ist. Die beiden Elektroden werden in einem Rahmen gehalten, damit sie nach Bedarf höher oder tiefer gestellt werden können.

Das Laden von Palladiumblechen mit Wasserstoff lässt sich folgendermassen ausführen[1]): nachdem die Elektroden zunächst in einer Gebläseflamme stark geglüht worden sind, werden sie in ein grosses Becherglas, das 2 Liter etwa $^1/_{10}$-n. Salzsäure enthält, gestellt und mit dem negativen Pol einer Akkumulatorenbatterie von 2 Zellen verbunden, wobei die Anode ein Platinblech bildet. Ein eingeschalteter Widerstand reduziert die Stromstärke auf etwa 0·15 Ampère. Während des Ladens befinden sich die Elektroden symmetrisch in gleicher Entfernung von der Anode. Das Laden ist vollendet, sobald feine Wasserstoffbläschen an verschiedenen Punkten der Oberfläche erscheinen. Zuerst dauert das Laden der Elektroden etwa 40 Minuten, das Wiederladen dagegen nur etwa 20 Minuten oder noch kürzere Zeit. Man bewahrt die Elektroden in einem Becherglase, das $^1/_{1000}$-n. Salzsäure enthält, bis kurz vor dem Gebrauch kurzgeschlossen auf. Gewöhnlich zeigen sie eine variable Potentialdifferenz während der ersten 4 Stunden nach dem Laden; nachdem sie aber 4 bis 6 Stunden lang in derselben sauren Flüssigkeit gewesen sind, zeigen sie gewöhnlich nur einen sehr kleinen Potentialunterschied und sind zum Gebrauch geeignet. Nach Verlauf von einiger Zeit (einigen Tagen) muss man die Elektroden wieder laden. Der Potentialunterschied zwischen den in dieselbe Lösung tauchenden Elektroden kann bis 6 Millivolt erreichen; er kann indes häufig bis auf wenige Zehntel Millivolt herabgedrückt werden. Diese Differenz soll vor und nach jeder Bestimmung der E. K. der Gaskette gemessen und in Rechnung gezogen werden.

Auf die genauere Berechnung der elektromotorischen Kraft einer derartigen Kette können wir hier nicht näher eingehen. Sie lässt sich unter Zugrundelegung der von Nernst und Planck gegebenen Formeln durchführen und zeigt, wie u. a. Smale[2]) nachgewiesen hat, eine gute Über-

[1]) Vgl. P. Fraenckel, Pflügers Archiv **96**, 601 (1904).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 577 (1894).

einstimmung mit dem Versuch. Auf physiologischem Gebiete haben derartige Ketten u. a. Anwendung gefunden [Bugarszky und Liebermann][1]) zur Beantwortung der Frage, der wir schon auf anderem Wege näher getreten sind (vgl. Seite 22 und 205), inwiefern Salzsäure und Chlornatrium von Eiweissstoffen gebunden werden.

Die Rechnung ergibt, dass die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette, die nach dem Schema:

Wasserstoff—HCl-Lösung—HCl-Lösung—Wasserstoff
verdünnt konzentriert

zusammengesetzt ist, eine Funktion ist von dem Verhältnis der osmotischen Drucke der Wasserstoffionen in den beiden Lösungen. Ist nun die elektromotorische Kraft einer derartigen Kette gemessen worden, und setzt man einer der beiden Salzsäurelösungen einen Eiweissstoff zu, so werden, falls Bindung der Salzsäure eintritt, Wasserstoffionen aus der Lösung verschwinden, und dementsprechend wird sich die elektromotorische Kraft der Kette ändern. Findet eine derartige Bindung nicht statt, so wird der Zusatz des Eiweissstoffes keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft der Kette ausüben.

Bugarszky und Liebermann fanden nun, in völliger Übereinstimmung mit den nach andern Methoden ermittelten Ergebnissen, dass Salzsäure tatsächlich von Eiweissstoffen gebunden wird. Durch ähnliche Versuche, auf die wir hier nicht näher eingehen können, liess sich auch nachweisen, dass Albumin und Albumose in wässeriger Lösung Natriumhydroxyd binden, dass aber eine Bindung von Chlornatrium durch Albumin nicht stattfindet[2]). So hat auch Wakelin Barratt[3]) seine früher (Seite 207) beschriebenen Versuche mit Hilfe einer Gaskette wiederholt und dabei u. a. gefunden, dass das lebende Protoplasma von Paramäcien sich mit Säuren und Basen vereinigt.

Meine Herren!

Keineswegs war es mein Zweck, Ihnen in diesen Vorträgen eine erschöpfende Darstellung der physikalischen Chemie und ihrer Anwendungen auf biologischem Gebiete zu geben. Viele wichtige Punkte sind unerörtert geblieben. So z. B. die Immunochemie, d. h. die Anwendung

[1]) Pflügers Archiv 72, 51 (1898).

[2]) Vgl. darüber Svante Arrhenius, Immunochemie. Leipzig 1907.

[3]) Zeitschr. f. allgem. Physiologie 5, 10 (1905). Über zahlreiche Anwendungen der Gaskette zur Lösung physiologischer Probleme findet man Literaturangaben bei Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre, Wiesbaden 1902—1904, sowie bei Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 2. Aufl. Leipzig 1906.

der Lehren der physikalischen Chemie auf die Probleme der Immunitätslehre, wie sie sich in den letzten Jahren speziell durch die eingehenden Untersuchungen von Arrhenius und Madsen[1]) entwickelt hat, so auch die überaus interessanten Untersuchungen über künstliche Parthenogenese, die wir Jacques Loeb und seinen Schülern verdanken[2]).

Vielmehr war es mein Streben, Ihnen in elementarer Darstellung klarzulegen, welche reichen Früchte die medizinischen und biologischen Wissenschaften bereits auf dem Felde der physikalisch-chemischen Lehren geerntet haben, und welche wichtigen Dienste diese Disziplin in Zukunft zu leisten berufen ist. Sollten Sie sich aber mit Jacques Loeb dazu bekennen, dass „in order to accomplish our task we must make adequate use of comparative physiology as well as physical chemistry; pathology in particular will be benefited by such a departure", so wäre der Zweck dieser Vorträge nicht verfehlt.

[1]) Vgl. Fussnote 2, Seite 253.

[2]) Untersuchungen über künstliche Parthenogenese, Leipzig 1906.

Namen-Register.

A.

Abderhalden 66.
Abegg 1, 11, 48, 135, 169, 171.
Aberson 51, 66.
Acree 66.
Aimé 58.
Albano 219.
Albarran 215.
Almquist 33.
Andreae 69.
Ardin-Delteil 214.
Armstrong 66.
Arrhenius 19, 37, 42, 46, 100, 128, 146, 149, 150, 151, 152, 159, 175, 181, 253, 254.
Arsonval (d') 236.
Austin 203.
Avogadro 112, 113, 116, 118, 122.

B.

Bailey 208.
Balthazard 136, 214, 215.
Bancroft 80.
Barratt (Wakelin) 204, 207, 253.
Barus 155.
Batelli 135.
Beaunis 123.
Bechhold 128.
Beck 101, 103.
Beckman (Wiardi) 187.
Beckmann 133, 136, 138, 140, 141, 142, 143, 145, 146, 181, 205, 214, 217.
Behrend 191.
Behring 20.
Bence 101.
Bensch 191.
Benson 37.
Bernard 215.
Bernard (Claude) 52.
Berthelot 57, 79, 116.
Beyer 132.
Beyerinck 42.
Berzelius 15, 26, 191.
Bial 187.
Biltz 132, 141.
Binnendijk 198.
Blackman 45, 50, 91.
Blagden 133, 137.
Blarez 191.
Bodenstein 1, 23, 61.
Bodländer 15, 186.
Bogdan 101, 140, 154.
Bogoslowsky 190.
Bohr 91, 93.
Bokorny 33, 201.
Boorsma 225.
Bordas 181, 214.
Börnstein 69. 91.
Bose 251.
Böttger 171, 251.
Bousquet 215.
Boyle 60, 110, 113.
Brand 212, 214.
Breazeale 201.
Bredig 15, 30, 32, 33, 35, 36, 51, 80, 110, 131, 132, 167, 175, 177, 187.
Brown (A. J.) 27.
Brown (H.) 27.
Bruni 86.
Brunner 68.
Bruns 188.
Brunton 52.
Buchböck 23.
Bücheler 26.
Buchner (E.) 25.
Buchner (H.) 25.
Bugarszky 22, 124, 205, 207, 212, 214, 222, 224, 253.
Bunge 93.
Bunsen 87, 88, 90, 236.
Burnet 49.

C.

Calugareanu 128.
Cameron 201.
Cannes 51.
Cerny 128.
Chamberland 109, 110.
Clark (J. F.) 202, 204.
Clark (Latimer) 230, 232, 233.
Clark-Fisher 230.
Claude 136, 214, 215.
Clausen 44.
Clausius 147.
Coggeshall 241.
Cohen 14, 17, 23, 24, 51, 69, 82, 83, 94, 136, 181, 218.
Cohn 136.
Cohnheim 19, 20, 21, 22, 23, 128.

Connstein 65, 66.
Coppet (de) 136.
Corin 208.
Coupin 33, 200.
Cramer 33.
Cremer 66.
Croft-Hill 66.
Czepinsky 251.

D.

Dalton 61, 87.
Daniell 226, 240, 243, 244, 247.
Debray 62.
Déherain 33.
Demoussy 33.
Denigès 191.
Devaux 200.
Deventer (van) 73.
Deville (Sainte Claire) 58.
Dewar 40.
Dienert 33.
Ditte 64.
Dohrmann 181.
Dolezalek 233.
Donders 92.
Donnan (F. G.) 106.
Donnan (W. G.) 106.
Dorn 40.
Dreser 188, 189, 204, 211, 212, 214, 216.
Drucker 68, 168.
Duclaux 27.

E.

Eckardt 128, 202.
Effront 26.
Eijk (van) 83.
Eijkman (C.) 119, 131, 216.
Eijkman (J. F.) 99, 140.
Elbs 233.
Elvove 28.
Emmerling 66.
Ernst 43.
Errera 110.
Etard 69.
Euler 100
Ewald 100, 104.

F.

Faraday 148, 158, 227, 228. 229.
Fick 124.
Findlay 80.
Fischer (Emil) 66.
Fischer 200.
Flusin 109.
Fock 181.
Fraenckel 252.
Fraenkel 173.
Frank 43.
Frazer 114.
Freytag (de) 188.
Fuchs 225.
Fueth 212, 213, 214, 219, 220.
Fuld 51.
Funk 69.

G.

Galeotti 80, 249, 250.
Gäthgens 190.
Gautier 33.
Gay-Lussac 111, 112.
Geer 6.
Génin 181, 214.
Geppert 183.
Gerschun 190.
Gibbs 79.
Gies 201.
Gildersleeve 33.
Glaser 180.
Glendinning 27.
Goldenberg 196.
Goldschmidt 72.
Gordon 132.
Graham (J. C.) 125.
Graham (Th.) 124, 128, 129, 130, 131.
Grijns 119, 212, 218.
Grünhut 197.
Guéguen 199, 202.
Guillerd 182.
Guldberg 1, 2, 3, 32, 35, 59, 165, 168, 192.
Günther 181.
Guttmann 23.
Guye 101, 106, 136, 140, 154.

H.

Hagen 97, 100.
Hahn 25.
Hallopeau 198.
Hamburger 117, 119, 120, 128, 132, 181, 210, 211, 212, 213, 214, 216, 219, 220, 221, 253.
Hanriot 51, 66.
Harnack 188.
Haro 100, 104.
Hautefeuille 64.
Heald 199, 200.
Hedin 119, 120, 212, 216, 217, 218.
Heidenhain 88, 212.
Heider 53, 182.
Henle 53, 182.
Henri 27, 36, 128.
Henry 87, 88, 92, 191.
Hermann 52.
Hertwig (Oscar) 47, 48.
Herz 15, 171.
Herzfeld 18.
Herzog 27, 46, 48, 51, 66, 105.
Heydweiller 175.

Heymans 210.
Hinkins 66.
Hirsch 101, 103.
His jr. (W.) 191, 193, 194, 195, 196, 197.
Höber 124, 128, 132, 210, 212, 253.
Hödlmoser 33.
Hoff (van't) 23, 37, 42, 46, 51, 54, 57, 66, 80, 82, 94, 110, 112, 113, 116, 117, 122, 139, 146, 151, 162, 244.
Hoffmann 19, 114.
Holborn 151, 152, 153, 155, 158, 160, 175, 182.
Holleman 99.
Höper 251.
Hopkins 114.
Horn 114.
Horn (von) 50.
Hoyer 65.
Hüfner 93.
Hürthle 100, 104.
Hulett 69, 236.
Humboldt (A. von) 52.
Hunkle 199.

I (J).

Ikeda 30.
Illyes 215.
Jacoby 104.
Jaeger 230, 231, 232, 233.
Jaffé 136.
Jagielsky 108.
Johnston 28.
Jones 148.
Jordis 181, 214.
Jost 51.
Juckuff 53, 198.
Jungfleisch 79.

K.

Kahlenberg 170, 199, 200, 203, 208, 209, 210.
Kanitz 46, 50, 100.
Kastle 28, 35, 51, 65, 66, 209.
Kay 13.
Kellermann 33.
Kennon 114.
Kiesow 210.
Kiss 215, 216.
Koch 53, 182.
Koelichen 177.
Köppe 119, 120, 212, 213, 214, 217.
Kövesi 215.
Kohlrausch (Fr.) 69, 151, 152, 153, 160, 175, 182, 193, 194, 223, 224, 227.
Kohnstamm 69.
Kopp 69.
Korányi 212, 214, 215, 216.
Kossel 105.
Kossler 212.
Koster 69.
Kröber 51.
Krönig 182, 184, 185, 187, 188, 190, 202, 211, 212, 213, 214, 219, 220.
Kronecker 52.
Krüger 220.
Kühne 25.
Kümmel 212, 215.
Kunde 52.
Kurlbaum 153.

L.

Laan (van der) 181.
Labarraque 176.
La Franca 80.
Landois 93.
Landolt 69, 71, 72, 91.
Landsberger 142.
Lawrow 66.
Le Chatelier 62, 63.
Leduc 139.
Lemoine 61, 64.
Levi 22.
Lewy 100, 104.
Liebermann 22, 124, 205, 207, 253.
Limbeck (von) 211.
Lindemann 215.
Linebarger 131.
Lintner 51.
Loeb (Jacques) 36, 49, 64, 119, 199, 200, 201, 254.
Löb (W.) 117.
Loevenhart 35, 51, 65, 66.
Loew 204.
Loewel 80.
Loewy 93.
Lohnstein 105.
Loiseau 116.
Lorenz 242.
Lottermoser 132.
Luchsinger 52.
Ludwig 15.
Lummer 153.
Lumsden 142.
Luther 241.

M.

Mac Coy 142.
Madsen 50, 254.
Magnanini 181.
Maillard 202, 203.
Marignac 124.
Mark 69.
Massart 122, 123, 211.
Matthaei 45.
Mehl 203.
Meissl 219.
Mellor 15, 36.
Menschutkin 23.

Merrifield 48.
Meyer (Hans) 79.
Meyer (Kurt) 128.
Meyer (Lothar) 88.
Meyerhoffer 69, 72, 74, 80, 91, 181.
Michaelis 93.
Miquel 51.
Mitscherlich 191.
Möller 69.
Moore 33.
Moritz 215.
Morse 114, 128.
Müller (Arthur) 132.
Müller (P. Th.) 182.
Müller-Erzbach 69
Müller von Berneck 30, 187.
Mulon 136.
Mylius 69.

N.

Naccari 109.
Nägeli 33, 200.
Nalder (Bros.) 236.
Neilson 65.
Nencki 181.
Nernst 68, 124, 127, 135, 169, 226, 230, 243, 244, 246, 247, 248, 252.
Neumann 246.
Nicolaier 191.
Nobécourt 98.
Nocht 53.
Noguchi 50.
Nollet 108.
Noyes 68, 71, 210.
Nürnberg 66.

O.

Offer 136.
Oglevee 204.
Ohm 227.
Öholm 125.
Oker-Blom 152, 207, 218, 241.
Opitz 100, 104.
Oppenheimer 26.
Osaka 177.
Osborn 6.
Ostwald 1, 7, 15, 17, 19, 69, 77, 88, 90, 98, 99, 101, 158, 167, 168, 171, 180, 210, 226, 241, 244.
O'Sullivan 27, 51.
Overton 128, 218.

P.

Palmaer 173, 241.
Pane 53, 182.
Pasteur 109, 110.
Paul 178, 180, 181, 182, 184, 185, 187, 188, 190, 191, 193, 194, 195, 196, 197, 202, 211.
Pauli 132.
Payer 66.
Péan de St. Gilles 57.
Perrot 106.
Peter 48.
Petersen 181.
Petri 183.
Pettersson 33.
Pfaundler 136.
Pfeffer 108, 110, 111, 112, 113, 114, 131.
Pfeiffer 196, 197.
Pflüger 49.
Pictet 40.
Pierce 128.
Plaats (van der) 182.
Planck 248, 252.
Pleissner 182.
Plotnikow 6, 39, 51.
Podczaski 181.
Poggendorff 230, 236, 242, 252.
Poggiale 69.
Poiseuille 97, 100, 101.
Ponsot 109.
Posner 196.
Pottevin 65, 66.
Pravaz 121.
Priestley 91.
Prout 191.
Purinton 33.

Q.

Quartaroli 181.

R.

Raoult 135, 136, 139.
Ráyman 14.
Reformatsky 22, 23.
Reicher 82.
Reichert 181.
Reinders 30.
Reyher 100.
Reynolds-Green 26.
Richards 209, 210, 241.
Richet 52, 200.
Richter 215.
Rischbiet 116.
Ritthausen 116.
Roberts-Austen 129.
Rodwell 83.
Römer 188.
Roloff 136, 181.
Roosen 191.
Roozeboom (Bakhuis) 80.
Róth 197, 212, 215.
Rouget 190.
Rüdel 192, 197.
Ruhmkorff 155.
Ruppel 20.
Rysselberghe (van) 114, 217.

S.

Sachs 93.
Saint-Hilaire 52.
Salaskin 66.
Samojloff 66, 190, 191.
Sand 28.
Sarwey 182.
Sawjaloff 66.
Schaefer 214.
Scheffer 125.
Scheibler 116.
Scherenziss 220.
Scheurlen 187, 188, 190.
Schick 69.
Schoch 69.
Schönbein 30.
Schönborn 215.
Schöndorff 216.
Schoorl 180.
Schrader 135.
Schroeder 212.
Schulz 91.
Schulze (Hugo) 49.
Schwarz 83.
Schwendener 33.
Senator 215.
Senter 28, 29, 35, 42, 51, 185, 201.
Setschenow 91.
Shields 173, 222.
Sjöquist 207.
Smale 191, 192, 252.
Smith 14.
Smits 142.
Sommer 197.
Snyder 49.
Soxhlet 40.
Spiro 188, 190.
Spohr 19.
Sprengel 99.
Spriggs 105.
Spring 129.
Stefanini 135.
Steinwehr (von) 69.
Stempel (van der) 33.
Stevens 199.
Stewart 217.
Steyrer 214.
Stieglitz 180.
Stock 23.
Stokes 97.
Stokvis 52, 53, 190, 195, 196, 198.
Stork 69.
Strauss 197, 215.
Strouhal 155.
Šulc 14.

T.

Tammann 27, 51.
Tangl 212, 222, 224.
Taylor 65.
Than (von) 181.
Thörner 181.
Thorpe 37.
Tollens 116.
Tolloczko 68.
Tompson 27, 51.
Trabut 202.
Traube (Moritz) 108, 109.
Treadwell 180.
True 199, 200, 201, 204.

V.

Varigny (de) 33.
Veit 214, 219, 220
Venturi 181.
Verschaffelt 201.
Vierordt 108.
Visser (de) 139.
Völlmer 40.
Voigtländer 128.
Volta 226, 243.
Vondráček 14.
Vries (Hugo de) 114, 116, 117.

W.

Waage 1, 2, 3, 32, 35, 59, 165, 168, 192.
Wachsmuth 232.
Wagner 100.
Walbum 50.
Walden 109, 158.
Walker (James) 13, 142, 177.
Warder 38, 39.
Wartenberg 65.
Weston 230, 232.
Whatmough 106.
Wheatstone 152, 153, 154, 157, 158.
Whitney 68.
Wiedemann (G.) 230, 238.
Wijs 172, 175.
Wilhelmy 14.
Will 177.
Willerding 117.
Wilsmore 241, 251.
Windisch 26.
Winter 181, 212, 214.
Witt 73.
Wladimiroff 123.
Wöhler 191.
Wood 177.

Z.

Zabelin 192.
Zaleski 66.
Zangemeister 219.
Zenghelis 63.
Ziegler 128.
Zsigmondy 132.
Zuntz (E) 93.
Zwaardemaker 208.

Sach-Register.

A.

Abfallwässer 182.
Absorptionskoeffizient 87.
Absterben (der Pflanzen) 44.
Additive (Eigenschaften) 170.
Adsorption 251.
Äquivalent (elektrochemisches) 228.
— (Leitfähigkeit) 156.
Äquivalentgewicht 228.
Affinität 173.
Affinitätskonstante 166, 174.
Agglutinine 50.
Akkumulator 233.
Aktive (Masse) 1, 2.
— (Masse im Akkumulator) 235, 236.
Aktivitätskoeffizient 151.
Allotropie 83.
Ampère 227, 230.
Ampèrestunden 235.
Amylose 25.
Analyse (osmotische) 221.
Anion 148.
Antitoxine 50.
Arbeit (elektrische) 229, 230.
Aschengehalt 211, 222, 225.
Askosporenbildung 46.
Assimilation 45.
Assoziation 138.
Atmung 92.
Auge (Empfindlichkeit) 123.
Ausdämpfen 11, 163.
Aussalzen 34, 169.
Ausschütteln 78.

B.

Baccilus anthracis 182.
— megatherium 123.
Bakterien 122.
Barometerstand 144.
Beschleunigung (von Reaktionen) 14.
Bewegliches (Gleichgewicht) 94.
Bildungsgeschwindigkeit 64.
Bimolekulare (Reaktion) 5.
Binäre (Elektrolyte) 150.
Blut (fötales) 219.
— (Gefrierpunkt) 212.
— (mütterliches) 219.
Blut (Viskosität) 100.
Blutkörperchen 116.
— (Permeabilität) 216.
Brennen (des Kalks) 61.
Brücke (von Wheatstone) 152.

C.

Cadmiumnormalelemente 230.
Carotis 101.
Clarkelement 230, 232, 233.
Coulomb 227.
Coulometer 228.
Cucurbita Pepo 199.

D.

Depressimeter 140.
Desinfektion 182, 249.
Destillation (des Quecksilbers) 236.
— (des Wassers) 163.
Dezinormalelektrode 241.
Diagnose 216.
Dialysator 131.
Diastase 25.
Diffusion 107, 123.
— (Einfluss der Temperatur auf die) 12(
Diffusionskoeffizient 125.
Dilatometer 84.
Dissoziation 58.
— (des Jodwasserstoffs) 58.
— (des kohlensauren Kalks) 62.
— (elektrolytische) 147.
— (hydrolytische) 174.
Dissoziationsgrad 150.
Dissoziationskonstante 59, 166.
Dissoziationsprodukte 61.
Dissoziationsspannung 63.
Dissoziierende Kraft 148.
Diurese 196, 211.
Doppelsalze 171.
Doppelschicht (elektrische) 245.
Dosierung 198.
Dosiologie 198.
Druck (osmotischer) 106, 210.

E.

Ebullioskopie 141.
Effekt 230.

Eier (Entwicklung der) 47.
Eis (Verpackung in) 37.
Eisbeutel 37.
Elektrizitätsmenge 227.
Elektrochemisches (Äquivalent) 228.
Elektrode 152.
Elektrolyt 148.
Elektrolytische (Dissoziation) 148.
— (Lösungstension) 244.
Elektromotorische Kraft 226, 230.
— Wirkungen 226, 243.
Element (Daniell) 226, 243.
Elemente (galvanische) 226.
— (Konzentrations-) 247.
— (umkehrbare) 243.
Emulsin 25, 42.
Endosmose 108.
Endothermische (Reaktion) 94.
Energie (elektrische) 229, 230.
Entladung (des Akkumulators) 234.
Entwicklung (der Eier) 47.
— (der Pflanzen) 43.
Entzündungen 36.
Enzyme 25.
Esterbildung 54.
Exothermische (Reaktion) 94.

F.

Fermente 25.
— (anorganische) 30.
— (fettspaltende) 26.
— (geformte) 25.
— (lipolytische) 26.
— (lösliche) 25.
— (organisierte) 25.
— (proteolytische) 26.
— (ungeformte) 25.
Feste (Lösungen) 80.
— (Stoffe, Löslichkeit) 67.
Fieber 53.
Flüssigkeitsbäder 7.
Flüssigkeitsreibung 97.
Fruchtwasser (Gefrierpunkt) 214.

G.

Galle (Gefrierpunkt) 214.
Gallerte (Diffusion in) 128.
— (Reaktionen in) 23.
Galvanometer 236.
Gasdiffusion 124.
Gase (Löslichkeit der) 87.
Gaselektrode 250.
Gaskette 250.
Gasreaktionen 24.
Gasregulator 7.
Gastrocnemius (musculus) 200.
Gefrierpunktserniedrigung (molekulare) 133.
Gelbsucht 106.
Generationsdauer 46.
Gesättigte (Lösungen) 67.
Geschmack (von Lösungen) 208.
Geschwindigkeitskonstante 3.
Gesetz (der Massenwirkung) 1.
— (von Boyle) 110.
— (von Boyle-Gay-Lussac) 112.
— (von Boyle-van't Hoff) 110.
— (von Dalton) 87.
— (von Faraday) 228.
— (von Gay-Lussac) 112.
— (von Gay-Lussac-van't Hoff) 112.
— (von Guldberg und Waage) 1.
— (von Henry) 86.
— (von Ohm) 227.
Giftwirkungen 199.
Gleichgewicht 54, 66, 87.
— (Einfluss der Temperatur) 94.
— (Prinzip des beweglichen) 94.
Gleichgewichtskonstante 56.
Gleichgewichtsreaktion 54.
Grammkalorie 230.
Grammolekel 2.
Grenzwert (der Leitfähigkeit) 159.

H.

Halbdurchlässige (Membranen) 108.
Hämase 28.
Hämatokrit 119.
Hämodynamik 97.
Hämolysine 50.
Harn (Gefrierpunkt) 214.
Harnsäure (Löslichkeit) 191.
Harnstofftherapie 197.
Hemmung (psychische) 210.
Herzschlag (Geschwindigkeit) 49.
Heterogenes (Gleichgewicht) 62.
Homöopathie 33.
Homogene (Systeme) 58.
Hydrodiffusion 124.
Hydrolyse 65.
Hydrolytische (Dissoziation) 174.
Hygiene (Anwendungen) 181.
Hyperisotonie 119.
Hypisotonie 119.

I (J).

Immunochemie 253.
Impfen 77, 86.
Indifferente (Gase) 24, 61.
— (Medien) 23.
Indigoenzyme 42.
Indigofera leptostachya 42.
Indikatoren 178.
Induktorium 155.
Innere (Reibung) 97.
Integralrechnung 4.
Integration 4.

Inversion 14.
Inversionsgeschwindigkeit 14.
Inversionskonstante 16.
Ionen 148.
Isomorphie 77, 86.
Isosmotisch 114.
Isotonisch 114.
Jodwasserstoff (Dissoziation) 58.
— (Reaktionsgeschwindigkeit) 1.
Joule 229.

K.

Kalk (Brennen) 61.
Kalorie 230.
Kapazität 235.
Katalysator 15.
Katalyse 15.
Kation 148.
Keime 77.
Keimung (von Samen) 46.
Kirschlorbeer 45.
Knallgaskatalyse 43.
Knick (in der Löslichkeitskurve) 80.
Körperflüssigkeiten 210.
Kohlendioxydassimilation 45.
Kohlenoxydhämoglobin 93.
Kohlensaurer (Kalk) 61.
Kolloidale (Lösungen) 30.
Kolloidales (Platin) 30.
Kolloide 130.
Kompensationsmethode 230.
Komplexe (Salze) 171, 189.
Kontaktwirkung 15.
Konzentration 2.
— (osmotische) 221.
Konzentrationskette 247.
Korngrösse 69.
Kraft (dissoziierende) 148.
Kryohydrate 135.
Kryoskopie 133.
Krystalloide 130.
Kupfervoltameter 228.
Kurzschluss 236.

L.

Ladung (des Akkumulators) 234.
— (elektrische) 146.
Lähmung (von Katalysatoren) 33.
Latente (Schmelzwärme) 139.
— (Verdampfungswärme) 146.
Leitfähigkeit (äquivalente) 156.
— (Einheit der) 156.
— (Grenzwert der) 159.
— (molekulare) 156.
Lichtbogen (elektrischer) 31.
Lipase 26, 65.
Litholytica 196.
Lithotryptica 196.
Löslichkeit 67, 87, 95.
Löslichkeit (von festen Stoffen) 67.
— (von Gasen) 87.
Löslichkeitsbestimmung 70, 87.
Löslichkeitserniedrigung 169.
Löslichkeitskurven 75.
Löslichkeitsprodukt 168.
Lösungen (feste) 86.
— (gesättigte) 67.
— (isotonische) 114.
— (kolloidale) 30.
— (Pseudo-) 30.
— (übersättigte) 76.
— (ungesättigte) 76.
— (wahre) 30.
Lösungsdruck 244.
Lösungstension 244.
— (elektrolytische) 244.
Lösungswärme 95.
— (theoretische) 95.
Lupinus albus 199.

M.

Masse (aktive) 1, 2.
— (aktive der Akkumulatoren) 235, 236.
Massenwirkungsgesetz 1.
Massystem (elektrisches) 227, 230.
Maximaldose 198.
Maximalspannung 62, 244.
Maximum (der Temperatur) 41.
Medium (Einfluss desselben) 23.
Membranen (semipermeable) 108.
Membranogene 108.
Metalle (elektrische Zerstäubung) 31.
Metastabil 76.
Meterkilogramm 230.
Milch (Gefrierpunkt der) 214.
Mineralwässer 197.
Mischkrystalle 86.
Modifikation 82.
Mol 2.
Molekulare (Gefrierpunktserniedrigung) 133.
— (Siedepunktserhöhung) 140.
Molekulares (Leitvermögen) 156.
Molekulargewicht 133.
Monomolekulare (Reaktion) 2.
Musculus gastrocnemius 200.
Myriotonie 110.

N.

Nahrungsmittel (Zersetzung der) 137.
Narkose 79.
Natron (Darstellung von) 10.
Neutralsalsalze 19.
Niederschlagsmembranen 108.
Nierensekretion 104.
Nierensteine 196.
Normalelektrode 241.
Normalelement (von Clark) 230.
— (von Weston) 230.
Nutzeffekt 235.

O.

Oberflächenspannung 97.
Ohm 227.
Oligodynamie 33.
Optimum (der Temperatur) 41.
Osmometer 110.
Osmotische (Analyse) 221.
— (Konzentration) 221.
Osmotischer (Druck) 107, 210.
Oxydation (schnelle) 40.
Oxydasen 26.
Oxyhämoglobin 92.

P.

Paralysatoren 33.
Paralyse 33.
Paramäcien 208, 253.
Parthenogenesis (künstliche) 254.
Penicillium glaucum 203.
Permeabilität (der Blutkörperchen) 216.
Pferdekraft 230.
Pflanzen (Entwicklungsgeschwindigkeit) 43.
—— (Respiration) 44.
Phajus grandiflorus 42.
Pharmakologische (Anwendungen) 188.
Phase 79.
Phasenregel 79.
Phenol (Desinfektion) 53, 187.
Phosphorstreichhölzer 40.
Physiologische (Anwendungen) 205.
— (Flüssigkeiten) 210, 221.
— (Salzlösung) 119.
Pipette (nach Landolt) 72.
— (nach Meyerhoffer) 72.
Pisum sativum 199.
Plasmolyse 114.
Platin (kolloidales) 30.
Platinflüssigkeit (nach Bredig) 30.
Platinieren 153.
Platinsol 30, 31.
Polaristrobometer 17.
Polygonium tinctorium 42.
Polymorphie 82.
Posologie 198.
Potentialdifferenz 227.
Potentiometer 239.
Präzipitine 50.
Protoplasma 115.
Prunus laurocerasus 45.
Pseudolösungen 30.
Psychische (Hemmung) 210.
Pumpe (Saug- und Druck-) 17.
Pyknometer 99.

Q.

Quecksilber (Reinigen von) 230.
Quellwasser 182.

R.

Raffinose 116.
Rana esculenta 47.
Rana fusca 47.
Reaktion (bimolekulare) 5.
— (endothermische) 94.
— (exothermische) 94.
— (monomolekulare) 2.
— (umkehrbare) 55.
Reaktionsgeschwindigkeit 1.
— (Einfluss der Temperatur) 37.
Reaktionskonstante 3.
Reaktionsprodukte 61.
Regel (von Avogadro) 112.
— (von Avogadro-van't Hoff) 112.
Reibung (innere) 97.
Reichsanstalt (physikalisch-technische) 232.
Resorption 128.
Respiration (der Pflanzen) 44.
Reversible (Elemente) 243.
— (Fermentwirkungen) 64.
— (Reaktion) 55.
Reversion 66.
Rheostat 154, 239.
Riechstoffe 127.
Rührapparate 70, 74.

S.

Saccharomyces sphaericus 42.
Sättigungsgeschwindigkeit 68.
Salze (komplexe) 171, 189.
— (Wirkung neutraler) 19.
Salzlösung (physiologische) 119.
Sauerstoff (im Blute) 92.
Schilddrüse 33.
Schmelzwärme 139.
Schweigen (des Telephons) 155.
Schweiss (Gefrierpunkt) 214.
Seeigeleier 46.
Semipermeable (Wand) 108.
Serumtherapie 15.
Siedepunktserhöhung (molekulare) 140.
Sole 30.
Spannung (siehe Potentialdifferenz).
Speichel (Gefrierpunkt) 214.
Spezifisches (Gewicht) 99.
— (Volumen) 83.
Spiegelgalvanometer 236.
Spirillum undula 123.
Spritze (von Pravaz) 121.
Staphylococcus pyogenes aureus 182.
Stickstoff (im Blute) 92.
Störungen (von Reaktionen) 22.
Stromstärke 227.
Sublimationsspannung 63.
Sublimatpastillen 185.
Synaptase 25.

T.

Tauchelektrode 154.
Teilungskoeffizient 79.
Teilungsgesetz 79.
Telephon 153.
Temperatur (Einfluss auf die Desinfektion) 53.
— (Einfluss auf die Diffusion) 126.
— (Einfluss auf das Gleichgewicht) 94.
— (Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit) 36.
— (konstante) 7.
Temperaturmaximum 41.
Temperaturoptimum 41.
Ternäre (Elektrolyte) 150.
Theoretische (Lösungswärme) 95.
Thermostat 7.
Tierische (Flüssigkeiten) 210.
Toluolregulator 7.
Tonminimum 153.
Toxine 50.
Tradescantia discolor 115.
Tränenflüssigkeit 123.
Transpiration (der Flüssigkeiten) 97.

U.

Überkühlung 134.
Übersättigung 76.
Umkehrbare (Elemente) 243.
— (Fermentwirkungen) 66.
— (Reaktion) 55.
Umwandlungspunkt 80.
Umwandlungstemperatur 80.
Ungeformte (Fermente) 25.
Ungesättigte (Lösungen) 76.
Unlösliche (Stoffe) 68.
Urate 196.
Ureumtherapie 197.

V.

Verdampfungswärme (latente) 146.
Verdünnungsgesetz 167.
Vergiftungserscheinungen 33.
Verlangsamung (von Reaktionen) 15.
Verschieben (des Gleichgewichts) 94.
Verseifung 10.
Verseifungsgeschwindigkeit 10.
Verteilungsgesetz 79.
Verwesung 36.
Verzögerung (von Reaktionen) 15.
Viskosimeter 98.
Viskosität 97.
Viskositätskoeffizient 98.
Volt 227.
Voltameter (siehe Coulometer).
Volt-Ampère 230.
Volt-Coulomb 230.
Volumen (spezifisches) 83.

W.

Wärmeabsorption 94.
Wand (semipermeable) 108.
Wasser (Dissoziation) 174.
— (reines) 163.
Wasseraufnahme (des Muskels) 200.
Wassermantel 17.
Watt 230.
Wattstunden 235.
Westonelement 230.
Widerstand 152, 227.
Widerstandsgefäss 152.
Widerstandskapazität 156.
Widerstandssatz 154, 239.

Z.

Zähigkeit (der Flüssigkeiten) 97.
Zea mais 199.
Zellsaft 115.
Zellwand 115.
Zerfallsgeschwindigkeit 64.
Zersetzung (von Nahrungsmitteln) 37.
Zerstäubung (elektrische) 31.
Zinknormalelement 230.
Zinnpest 86.
Zymase 25.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

LANE MEDICAL LIBRARY

This book should be returned on or before the date last stamped below.

C453 Cohen, E.J. 80777
C67 Vorträge ... über
1907 physikalische Chemie.

NAME	DATE DUE

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG

STUDIEN
ZUR CHEMISCHEN DYNAMIK

nach

J. H. van 't Hoffs

ETUDES DE DYNAMIQUE CHIMIQUE

bearbeitet von

Dr. Ernst Cohen

Mit einem Vorwort von **Prof. Dr. J. H. van 't Hoff.**

Mit 49 Figuren im Text. Gr. 8. M. 6.—.

JACOBUS HENRICUS VAN 'T HOFF

VON

DR. ERNST COHEN

Mit einem Porträt von J. H. van 't Hoff in Heliogravüre und einer Bibliographie.
Gr. 8. M. 1.60.

VORLESUNGEN

ÜBER

ANORGANISCHE CHEMIE
FÜR STUDIERENDE DER MEDIZIN

VON

DR. ERNST COHEN UND **DR. P. VAN ROMBURGH**

O. Ö. PROFESSOREN AN DER REICHSUNIVERSITÄT ZU UTRECHT

MIT 68 FIGUREN NACH ORIGINALPHOTOGRAMMEN

Gr. 8. Geheftet M. 15.—; in Leinen gebunden M. 16.—.

. . . ein Buch, das an Selbständigkeit und Wissenschaftlichkeit hoch über dem üblichen „Repetitorium für Mediziner" steht und daher unter allen Umständen einem solchen weit vorzuziehen ist. (Wilhelm Ostwald.)

PHYSIKALISCHE CHEMIE
FÜR ANFÄNGER

VON

DR. CH. M. VAN DEVENTER

Mit einem Vorwort von **Prof. Dr. J. H. van 't Hoff.**

Dritte Auflage, besorgt von **Prof. Dr. Ernst Cohen.**

8. In Leinen gebunden M. 4.—.

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG

PHYSIKALISCHE CHEMIE DER ZELLE UND DER GEWEBE

VON

DR. MED. RUDOLF HÖBER

PRIVATDOZENT DER PHYSIOLOGIE AN DER UNIVERSITÄT ZÜRICH

ZWEITE, NEUBEARBEITETE AUFLAGE

Mit 38 Textfiguren. Gr. 8. In Leinen gebunden M. 14.—.

Das günstige Urteil, welches der ersten Auflage dieses Werkes seinerzeit auf den Weg gegeben werden konnte, hat sich durch die baldige Erschöpfung dieser Auflage als recht allgemein herausgestellt. Die vorliegende Neuausgabe ist vielfach neu geschrieben worden und gibt auch in solcher Weise ein Zeugnis für die schnelle Entwicklung der physiko-physiologischen Chemie. Man darf wohl voraussagen, dass die künftigen Auflagen sich noch schneller folgen werden, da der Kreis der Mediziner, die sich eines derartigen Werkes mit Erfolg bedienen können, im lebhaften Wachstum begriffen ist. (Wilhelm Ostwald.)

AMERIKANISCHES HOCHSCHULWESEN

EINDRÜCKE UND BETRACHTUNGEN VON

DR. W. BÖTTGER

PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

Gr. 8. M. 1.50.

ÜBER DIE ZELLE

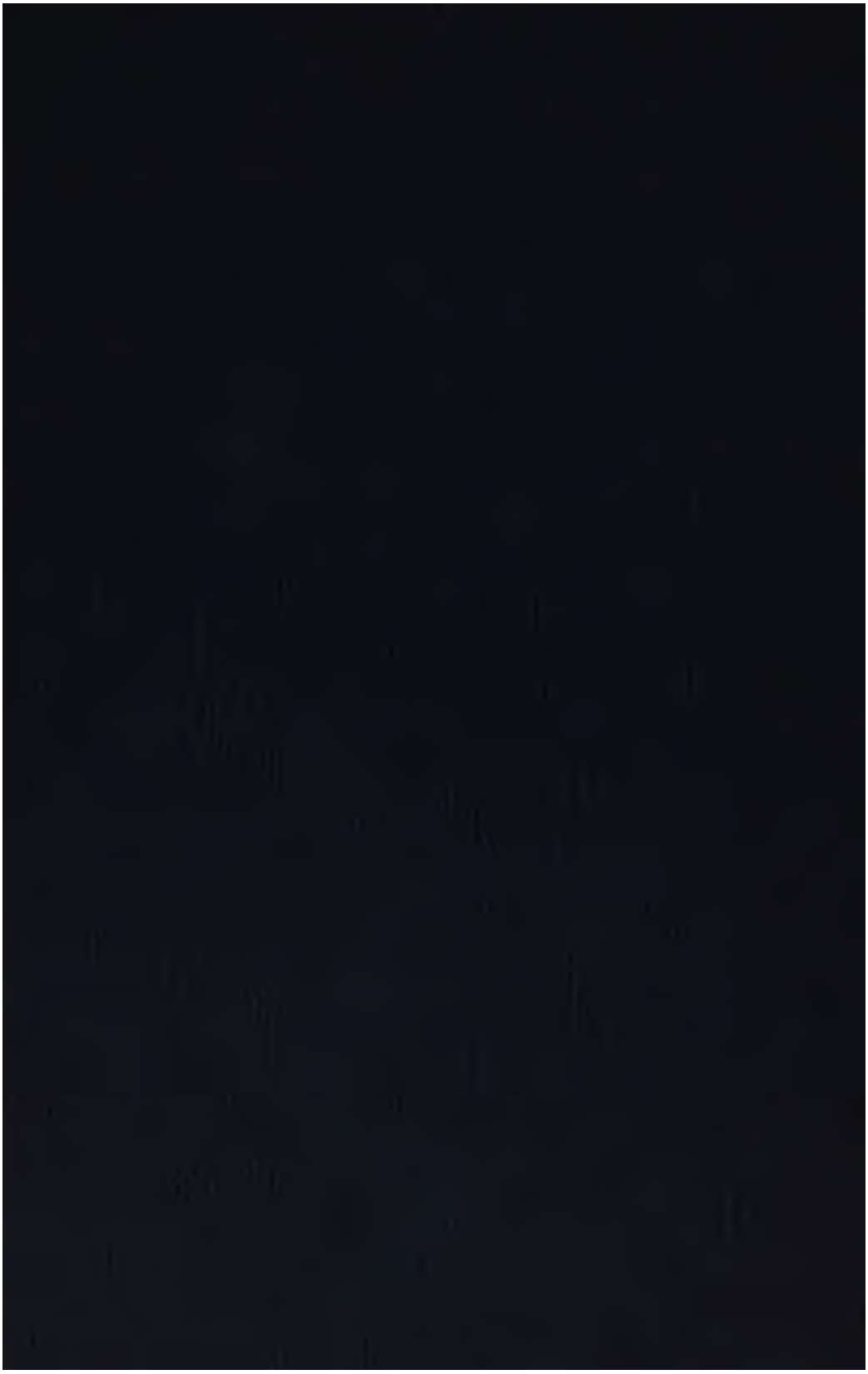
NACHGELASSENE SCHRIFT VON

ALFRED SCHAPER

weiland a. o. Professor der Anatomie und Entwicklungsgeschichte an der Universität zu Breslau.

Nach dem Tode des Verfassers herausgegeben von

Wilhelm Roux.

Mit 3 Textfiguren. Gr. 8. M. —.60.

Von dem verdienten, so früh aus dem Leben geschiedenen Forscher lagen bei seinem Tode nur einige Abschnitte der Zellenlehre, die er erst als „Lehrbuch" herauszugeben beabsichtigt hatte, vor. Seinem Wunsche entsprechend hat der Herausgeber, Herr Geheimrat Prof. Dr. Wilhelm Roux in Halle [illegible] für die Veröffentlichung dieser, über die geschichtliche [illegible] die organischen Individualitätsstufen und über den [illegible]nserscheinungen der Zelle, speziell des Protoplasma, [illegible]